

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ЧЕРНОВИЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра органической химии

В. Н. Л И С Т В А Н

И С С Л Е Д О В А Н И Я В О Б Л А С Т И Х И М И И
С Т А Б И Л Ь Н Ы Х Ф О С Ф О Р А Н О В

(диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук)

Научный руководитель —
доктор химических наук, профессор
А. В. ДОМЕРОВСКИЙ

ЧЕРНОВЦЫ — 1969

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работа выполнена на кафедре органической химии Черновицкого государственного университета под руководством доктора химических наук, профессора А.В.Домбровского. Выражаю благодарность Андрею Владимировичу за помощь, оказанную мне при выполнении данной работы.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава первая	
ХИМИЯ СТАБИЛЬНЫХ ФОСФОРАНОВ	9
И. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРАНОВ	9
1. Строение и реакционная способность	10
2. Вторая группа фосфоранов	12
3. Кислотно-основные свойства фосфониевых солей и фосфоранов	17
4. Реакция переилидирования	20
П. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ФОСФОРАНОВ	22
1. Получение фосфониевых солей	22
2. Методы получения фосфоранов	25
Ш. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФОСФОРАНОВ	29
1. Гидролиз	29
2. Восстановление	31
3. Окисление	32
4. Алкилирование	34
5. Реакции с эфирами галогенуксусных кислот и родственными соединениями	35
6. Реакции с α -бромкетонами	37
7. Реакции с диазокетонами и фенилизотиоцианатами. Синтезы пиранов	38
8. Реакции с азидами	39
9. Галогенирование	40
10. Введение в молекулу фосфорана SN -группы	42

II. Сульфирование	43
I2. Реакции фосфоранов с галогидными соединениями других элементов	43
I3. Реакции с солями диазония	44
I4. Реакции с солями иодония	45
I5. Взаимодействие с соединениями, содержащими акти- вированные кратные углерод-углеродные связи	46

Г л а в а в т о р а я

Р Е А К Ц И И Ф О С Ф О Р А Н О В С Х Л О Р А Н Г И Д - Р И Д А М И К И С Л О Т

I. РЕАКЦИИ КАРБАЛКОКСИ- И ЦИАНМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАНОВ С ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ ГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ	50
1. Галогенацетилированные фосфораны	50
2. Фосфоран-фосфониевые соли и бис-фосфораны	55
3. Фосфоран-аммониевые соли и аминфосфораны	58
II. РЕАКЦИЯ АРОИЛМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАНОВ (АМТФ) С ХЛОР - АНГИДРИДАМИ КИСЛОТ	61
1. О-ацилированные фосфониевые соли	61
2. С-ацилирование АМТФ	65
III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	74

Г л а в а т р е т ь я

С И Н Т Е З П Р О И З В О Д Н Ы Х Ф Е Р Р О Ц Е Н А , Ф У Р А Н А И Т И О Ф Е Н А П О Р Е А К Ц И И В И Т Т И Г

I. РЕАКЦИЯ ВИТТИГА СО СТАБИЛЬНЫМИ ФОСФОРАНАМИ	90
---	----

1. Механизм реакции Виттига со стабильными фосфора-	
нами	91
2. Влияние заместителей на скорость реакции	94
3. Кислотный катализ и влияние растворителей	97
4. Стереохимия	97
5. Реакция стабильных фосфоранов с кетонами	101
6. Другие карбонильные соединения в реакции Виттига	102
II. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ВИТТИГА ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ	
ФЕРРОЦЕНА	105
1. β -Ферроцениларилвинилкетоны	106
2. Производные β -ферроценилакриловой кислоты	110
III. ПОЛУЧЕНИЕ ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА ФУРАНОВЫХ И α -НИТРОТИО -	
ФЕНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА	113
IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	119

Г л а в а ч е т в е р т а я

РЕАКЦИИ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ФОС- ФОРАНОВ С МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ВОДОРОДА В НЕКОТОРЫХ ФОСФОНИЕВЫХ	
СОЛЯХ И ФОСФОРАНАХ ПРИ ПОМОЩИ МЕТИЛМАГНИЙИОДИДА	124
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	129
ВЫВОДЫ	131
ЛИТЕРАТУРА	134

В В Е Д Е Н И Е

Упоминание термина "фосфораны" (иначе называемые фосфорилидами или фосфинметиленами) вызывает ассоциацию с "реакцией Виттига" - реакцией, благодаря которой возникла и развивается химия этого класса органических соединений. Химия фосфоранов - это новый раздел бурно развивающейся уже десятилетиями фосфорорганической химии.

После открытия Г. Виттигом в начале 50-х годов нового метода превращения карбонильных соединений в непредельные (при помощи фосфоранов) эта реакция быстро получила широкое распространение, особенно в синтезе сложных природных продуктов и их синтетических аналогов. Достоинства реакции прежде всего в том, что она приводит к продуктам с точно заданным положением двойной связи, обычно высокие выходы продуктов и сравнительная простота выполнения. Это и вызвало большой интерес к синтезу и исследованиям фосфоранов.

Первоначально эти исследования велись только в одном направлении - применительно к реакции Виттига. Но взаимодействие с карбонильными соединениями - это хотя и самая важная, по крайней мере до настоящего времени, химическая реакция фосфоранов, но не единственная. Оказалось, что фосфораны способны вступать во взаимодействие, кроме карбонильных, также и с другими соединениями. Они гидролизуются, окисляются кислородом и другими окислителями, сульфируются, галогенируются, реагируют с веществами, содержащими активированные кратные связи, и разно-

образными галогенпроизводными. Часто эти превращения прямо или косвенно ведут к интересным, иногда трудно доступным другими путями соединениям, так что могут стать препаративными методами получения таких соединений.

Если учесть, что химия фосфоранов развивается практически только около десяти лет, то естественно, что ее возможности еще не только не исчерпаны, но даже полностью и не раскрыты. Это побуждает к дальнейшим исследованиям в этой области и, как нам кажется, подтверждает целесообразность выбранной темы для исследования.

Настоящая диссертация посвящена изучению некоторых реакций фосфоранов, причем решались следующие вопросы.

1. Изучение реакции фосфоранов с хлорангидридами кислот. Это основная часть работы и главное внимание здесь уделено реакции галогенангидридов кислот с ацилфосфоранами, поскольку названные фосфораны в этой реакции почти не исследовались раньше, а, как оказалось, именно они проявляют отклонения от "нормального" хода реакции. Впервые исследованы нами в реакции с фосфоранами также галогенангидриды галогензамещенных алифатических кислот.

2. Синтез по реакции Виттига производных β -ферроценил-акриловой кислоты и некоторых аналогов халкона, содержащих в молекуле остатки ферроцена, фурана и тиофена.

3. Изучение взаимодействия фосфоранов и фосфониевых солей с метилмагниййодидом.

Материал диссертации изложен в 4-х главах, причем глава первая посвящена обзору литературы по химии фосфоранов, за исключением литературы по вопросам, непосредственно связанным с нашими исследованиями. В своем обзоре мы старались охватить литературу главным образом по стабильным фосфоранам — предмету нашего исследования.

Результаты собственных исследований изложены в следующих трех главах. Каждая из этих глав начинается кратким обзором литературы по изучаемому вопросу. В конце каждой главы приводится соответствующий экспериментальный материал.

Г л а в а п е р в а я

Х И М И Я С Т А Б И Л Ь Н Ы Х Ф О С Ф О Р А Н О В

І. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРАНОВ

Соединения, содержащие двоевязные атомы фосфора и углерода с различными заместителями у обоих атомов и известные в литературе под названием фосфораны, фосфинметилены или же фосфорилиды, описываются общей формулой $R_3P=CR'_2$. На практике применяются в основном илиды с фенильными радикалами у атома фосфора - метилентрифенилфосфораны $Ph_3P=CRR'$ ($Ph = C_6H_5$). При илидном углероде могут быть самые разнообразные атомы или группы атомов.

Практически несколько соединений этого типа, содержащие у илидного углерода ацильные остатки, получены Михаэлисом и Кёлером еще в 1899 г. /1/, но авторы приписали им структуру бетаинов. Позже, в 1919 г., Штаудингер и Мейер /2/ пиролизом аддукта, образующегося из трифенилфосфина и дифенилдиазометана, получили дифенилметилентрифенилфосфоран и изучили некоторые его свойства.

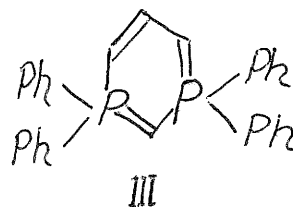
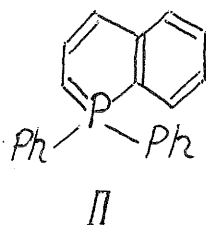
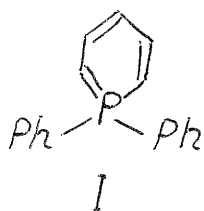
Однако только в 50-е годы, благодаря работам Виттига с сотрудниками, положившими начало практическому использованию этого класса соединений, началось интенсивное развитие исследований по синтезу и свойствам фосфоранов.

I. Строение и реакционная способность фосфоранов

Строение молекулы фосфорана может быть изображено двумя формулами (А) и (Б), т.е. как ионное или ковалентное:



Наличие свободной d -орбитали у атома фосфора дает возможность образовывать 5-ковалентную связь за счет этой орбитали, а значит, и возможность существования двойной $\text{P}=\text{C}$ -связи. Наличие двойных связей в различных неорганических и органических производных фосфора с четверной конфигурацией доказывается величинами энергий связей и укорачиванием связей фосфор-элемент в названных соединениях /3/. Из этих данных получены величины 0.2 - 0.3 π -связи на одну σ -связь, что дает в среднем 1-1.5 π -связи на каждый четырехкоординационный атом фосфора. Близкие к фосфоранам примеры - синтезированные Мерклем /4/ циклические фосфинметилены (I-III)



Стабильность этих соединений (устойчивы к холодной воде и даже в щелочных растворах, но чувствительны к действию кислорода) может быть объяснена только участием $p_\pi-d_\pi$ -двойной связи в общей циклической системе сопряжения /5/.

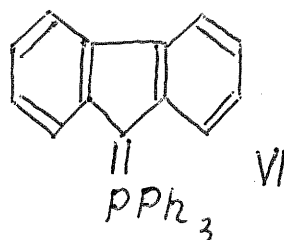
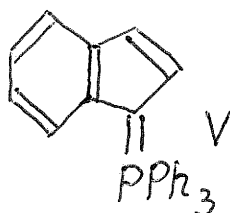
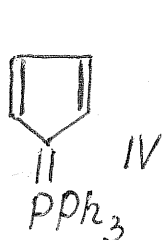
Наличие в молекуле фосфорана некоторого отрицательного заряда на илидном С-атоме, его карбанионный характер определяет значительную химическую активность большинства фосфоранов, а также направление их реакций. Причем эта активность, естественно, зависит от величины избыточного отрицательного заряда на α -углероде, а величина заряда, в свою очередь, от заместителей R при илидном С-атоме. Самым активным из фосфоранов является трифенилфосфинметилен $Ph_3P=CH_2$, где никакие электронные влияния со стороны радикалов R, равных H, не снижают карбанионного характера молекулы /6/.

Л.А.Яновская /6/ делит фосфораны на три группы в зависимости от их устойчивости и реакционной способности.

Первая группа включает очень активные и неустойчивые относительно кислорода и влаги воздуха алкилиден- и арилиденфосфораны. Первые из них обладают ярко выраженным карбанионным характером (формула (А) на стр.10) и чрезвычайно большой реакционной способностью; вторые, вследствие сопряжения электронной пары илидного углерода с фенильным кольцом, несколько менее активны, однако также неустойчивы, окисляются кислородом и гидролизуются влагой воздуха уже при комнатной температуре. Реакции с фосфоранами этой группы обычно проводят в атмосфере сухого инертного газа, не выделяя их из раствора.

Противоположны им по свойствам фосфораны ковалентного строения, соответствующие второй предельной структуре (Б), относящиеся к третьей группе. Фосфораны этой группы немногочис-

ленны, химически довольно инертны, пока мало изучены и не нашли применения в органическом синтезе. Типичный представитель этой группы - цикlopentadiенилидентрифенилфосфоран (IV) /7/, а также инденилиден- (V) /8/ и флуоренилиден- (VI) /9/ трифенилфосфораны



Названные фосфораны не вступают в реакцию с кетонами и с трудом реагируют с большинством альдегидов.

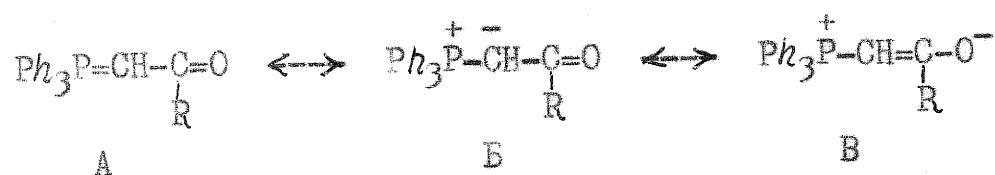
К этой группе, по-видимому, можно также отнести ряд полученных нами фосфоранов общей формулы $Ph_3P=C(COR)COA_2$ (см. главу 2-ю), наличие двух карбонильных групп при илидном угле-роде которых делает их мало активными веществами.

2. Вторая группа фосфоранов

Вторая группа (по классификации Л.А.Яновской /6/) включает фосфораны с промежуточным между двумя граничными структурами (А) и (Б) (стр. 10) строением. Содержащиеся в молекулах этих фосфоранов при илидном угле-роде или в сопряжении с ним электроакцепторные группы снижают в какой-то мере нуклеофильность С-атома, следовательно, и реакционную способность молекулы фосфорана.

В качестве примера представителей этой группы следует

прежде всего назвать карбалкоксиметилентрифенилфосфораны $Ph_3P=CH-COOR$, которые часто используются в реакции Виттига, особенно для синтеза сложных природных соединений и их аналогов, а также ацилметилентрифенилфосфораны $Ph_3P=CH-COR$ (R — алкил, арил). Благодаря наличию в этих фосфоранах карбонильной группы (или другой электроноакцепторной группы) в сопряжении с $P=C$ -связью избыточный отрицательный заряд илидного углерода делокализуется и в предельном случае смещается на кислород:



Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии /10-15/. Подробное изучение ИК-спектров широкого круга ацилфосфоранов /10/ указывает на образование устойчивой сопряженной системы $P=C-C=O$, вследствие чего происходит делокализация электронов и выравнивание связей, так что в этом случае уже не имеет смысла говорить о характеристических колебаниях отдельных связей этой системы. Наблюдаемые полосы поглощения в областях спектра, близких к карбонильному поглощению или поглощению $P=C$ -связи, принадлежат не этим отдельным связям, а целым фрагментам сопряженной системы. Связь между илидным и соседним углеродными атомами теряет свой исключительно ординарный характер. Ввиду этого возникает возможность заторможенного вращения и существования ротамеров (I) и (II). Существование таких ротамеров доказано при помощи спектров ЯМР /16, 17/. В случае α -карбометоксиэтилидентрифенилфосфорана

для доказательства были использованы сигналы протонов метила (б) сложноэфирной группы и их зависимость от температуры (измерение в CDCl_3 в присутствии 1% ТМС). При пониженной температуре эти протоны дают 2 сигнала ($\tau = 6.4$ и 6.9 м.д.). Расщепление сигнала проявляется еще при $+28^\circ$ и исчезает с повышением температуры. При $+75^\circ$ имеется уже только один четкий сигнал ($\tau = 6.6$ м.д.). Расщепление данного сигнала объясняется существованием ротамеров (I) и (II) благодаря заторможенному вращению в молекуле фосфорана

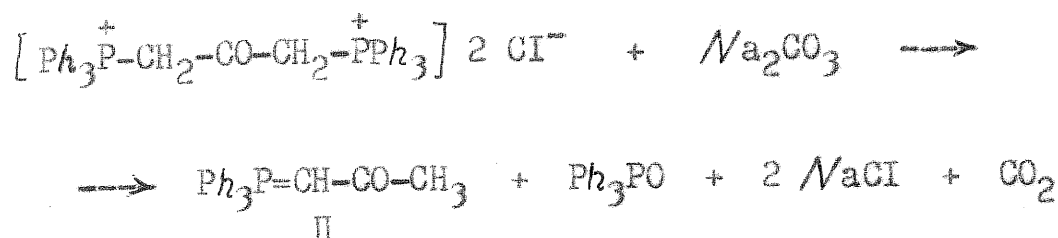


Показано [16], что в равновесии участвует около 6% формы (I) и 35% (II), причем скорость ротации зависит от природы растворителя.

Так как реакционная способность фосфоранов зависит, в первую очередь, от величины отрицательного заряда на илидном углероде, то смещение заряда в фосфоранах второй группы приводит к некоторому снижению активности при одновременном повышении устойчивости этих веществ.

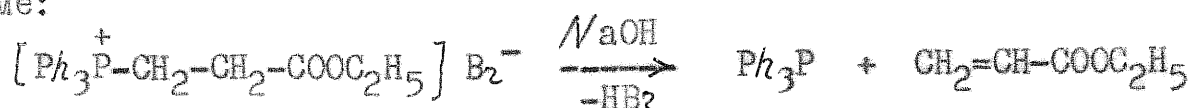
Интересно отметить, что одной карбонильной группы в бис-фосфоранах типа $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{PPh}_3$ (I) недостаточно для стабилизации в такой степени, чтобы сделать их устойчивыми к гидролизу хотя бы при комнатной температуре. При действии раствора соды на соответствующую бис-фосфониевую соль происходит отщепление двух молекул HCl с одновременным расщепле-

нием одной фосфор-углеродной связи, что приводит к образованию монофосфорана (II)



Однако если в качестве дегидрогалогенирующего агента применять алкоголят щелочного металла в условиях, исключающих гидролиз, то по реакции Виттига можно получить производные бисфосфорана (I) /19/.

Стабилизирующий эффект электроноакцепторных групп проявляется лишь в том случае, если эта группа находится при илидном углероде или же сопряжена с ним через систему двойных связей. Так, β -карбэтоксиприфенилфосфонийбромид приводит не к соответствующему илиду, а происходит разложение по схеме:

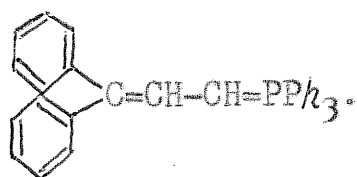


В этом случае /20/ элиминирование подвижного H-атома происходит не из α -, а из β -положения относительно атома фосфора.

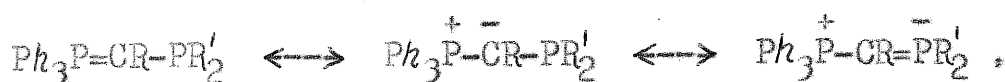
В то же время фосфораны типа $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CR}-\text{COOCH}_3$ (R = H, CH_3) /21/ вполне устойчивы и получают из фосфониевых солей дегидрогалогенированием их щелочными агентами.

Что главную роль в стабилизации фосфоранов играет участие P=C-связи в сопряжении, т.е. резонансная стабилизация молекулы, иллюстрирует устойчивость бифениленвинилметилена-

трифенилфосфорана

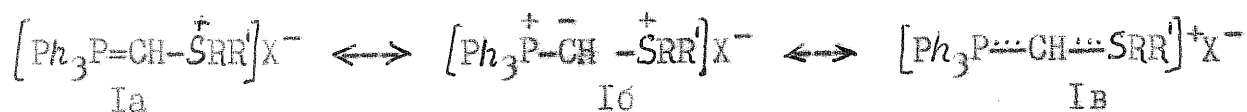


Это ирид нечувствителен к действию воды и даже щелочей /22/, хотя в его молекуле нет сильной электроноакценторной группы. Ириды $Ph_3P=CR-PR'_2$ также являются устойчивыми вследствие расширения мезомерной системы, вызванного введением R'_2P -группы и образованием $C_{sp^2}-P_{d\pi}$ -связи /23/:



даже если радикалы R и R' являются алкилами.

Стабилизация фосфоранов возможна также при помощи сульфониновой /24/ или фосфониновой /25-27/ групп. В этих случаях наблюдается сопряжение фосфоран-сульфонинового или фосфоран-фосфонинового типа, например:



Естественно предположить, что в молекулах веществ (I) и (II) будут преобладать структуры соответственно (Iв) и (IIб). Полученное Ник.А.Несмеяновым и О.А.Реутовым /26/ соединение (II) вступает, тем не менее, в реакцию с альдегидами в соответствии со структурой (IIа) с образованием, по-видимому, нормальных продуктов реакции Виттига типа $[Ar-CH=CH-CH=CH-\bar{P}Ph_3]^+X^-$, хотя последние и не были выделены в аналитически чистом виде.

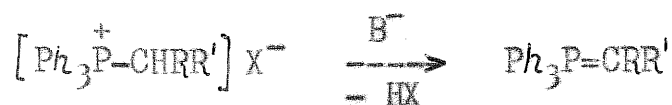
Естественно, что резкой грани между рассматриваемыми

три группы фосфоранов провести нельзя, так как существуют вещества промежуточного характера между первой и второй или между второй и третьей группами. Так, например, п-нитробензилденфосфоран $Ph_3P=CH-C_6H_4/NO_2$ -п и карбамзилметилентрифенилфосфоран $Ph_3P=CH-CO/NH_2$ /28/ в определенных условиях можно выделить в свободном состоянии, что отличает их от фосфоранов первой группы, но и ко второй группе их можно отнести с известной натяжкой. Тем не менее классификация Л.А. Яновской /6/ удобна для общей характеристики реакционной способности и устойчивости фосфоранов.

Известны также и другие классификации фосфоранов. Например, их делят на стабильные и нестабильные или на "илиды" и "умеренные илиды" /29/. К числу последних относят все соединения типа $Ph_3P=CH-R$, для которых рК соответствующих кислот $R-CH_3$ меньше 35-37 по шкале Мак Ивена.

3. Кислотно-основные свойства фосфониевых солей и фосфоранов

Как известно, наиболее общий метод получения фосфоранов заключается в отщеплении молекулы галогеноводорода от соответствующей фосфониевой соли при помощи оснований



С другой стороны, известно также, что фосфораны обладают способностью присоединять кислоты, превращаясь в соответст-

ющие фосфониевые соли:

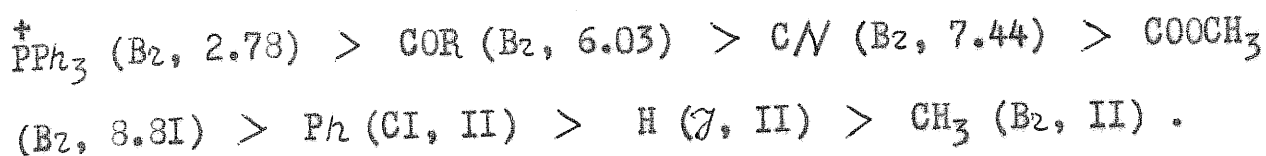


Таким образом получение фосфоранов из фосфониевых солей и присоединение к ним кислот - это два связанных между собой взаимнообратимых процесса:



В соответствии с определением Бренстеда фосфораны и фосфониевые соли можно рассматривать как сопряженные пары основание - кислота. Сила фосфорана как основания и соответственно кислотность фосфониевой соли зависят, в первую очередь, от заместителей при илльном углероде и связаны между собой обратной зависимостью, т.е. чем больше основность фосфорана, тем менее кислая соответствующая ему фосфониевая соль.

Кислотность фосфониевых солей и, следовательно, относительная основность фосфоранов может быть определена экспериментально. Подобные определения проводились рядом авторов /9, 13, 30-32/. Исслиб и Линднер /32, 33/ определили pK_a большого числа фосфониевых (а также и других ониевых) солей общей формулы $[R_nY^+-CHRR'] X^-$ и получили данные, характеризующие зависимость кислотности этих соединений от заместителей R и R', а также гетероатома Y. Выборочные данные из этой работы для трифенилфосфониевых солей типа $[Ph_3P^+-CH_2R] X^-$ показывают, что кислотность их определяется заместителями R и уменьшается в ряду (в скобках указаны анион соли X и величина pK_a):



Величины pK_a определены потенциометрически в 0.1 м. растворе LiCl в 66.7%-ном спирте.

Из этих данных видно, что наиболее кислые те соли, которые содержат вторую трифенилфосфониевую или же ацильные группы. Основность фосфоранов в этом ряду возрастает; наиболее сильные основания среди них - алкилиденфосфораны.

К аналогичным выводам приводят и результаты дейтерирования фосфониевых солей /34/. При этом скорость замещения активных водородных атомов при α -углероде на дейтерий возрастает в ряду: алкил < фенил < ацил < ароил .

Все сказанное относится к влиянию на кислотно-основные свойства фосфониевых солей и фосфоранов заместителей, находящихся в алкилиденной части молекулы. Рядом авторов /35-38/ исследовались различные аспекты влияния заместителей при атоме фосфора. Согласно теоретическим соображениям, электроноакцепторные заместители повышают положительный заряд на атоме фосфора и обуславливают перекрывание орбитали C_p со свободной P_d -орбиталью /33/. Это приводит к уменьшению отрицательного заряда на илидном углероде и повышает подвижность водородных атомов при α -C-атоме. Поэтому трифенилфосфониевые соли более кислые, чем соответствующие производные триэтил- и трициклогексилфосфинов /33, 37/.

М.И.Кабачник, Т.А.Мастрюкова и сотрудники /34/, изучающие сопряжение в системах с тетраэдрическим фосфором, показали на примере ароилметилентриарилфосфоранов типа $(\text{XC}_6\text{H}_4)_3\text{P}=\text{CH}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{Y}$,

что заместители X в фосфиновой части молекулы влияют на основные свойства молекулы фосфорана в том же направлении, что и заместители Y, находящиеся в бензильной части молекулы. Это влияние, однако, ослаблено в среднем на 50%, что объясняется некопланарным расположением связанных с атомом фосфора арильных колец и меньшей возможностью их участия в общей цепи сопряжения и передачи влияния через эту цепь на илидный углерод.

4. Реакция переэлидирования

Между фосфоновой солью и фосфораном, находящимися в растворе, как между кислотой и основанием, устанавливается подвижное равновесие:



Положение равновесия зависит от заместителей R. Если R^I и R^2 более электроотрицательны, чем R^3 и R^4 , то равновесие будет сдвинуто вправо, т.е. в сторону образования более слабой кислоты (IV) и более слабого основания (III). Так, если смешать в растворе ацилфосфониевую соль (V) и алкилиденфосфоран (VI), то происходит реакция, в результате которой образуется ацилфосфоран (VII) и алкилфосфонийгалогенид (VIII)

Бестманом /39/ в 1962 г. и назван им реакцией переилидирования.

Равновесие между фосфониевой солью и фосфораном, находящимся в растворе, существует даже в том случае, если $R = R'$ (см. реакцию ниже). Об этом говорит факт образования меченого тритием фосфорана $Ph_3P=CHT$ при взаимодействии тритийсодержащего метилтрифенилфосфонийиодида $[Ph_3P^+CH_2T] I^-$ с фосфораном $Ph_3P=CH_2$ /39/. Но только в случае заметной разницы в электроотрицательности R и R' равновесие сдвигается практически полностью в одну сторону. Реакция переилидирования:



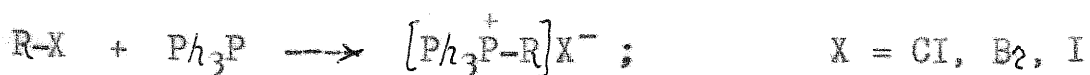
будет идти до конца, если R' находится правее R в приведенном выше ряду (см. стр. 19) кислотности фосфониевых солей. Реакция переилидирования имеет место при многих химических превращениях фосфоранов, связанных с введением в их молекулу электроноакцепторных групп (ацилирование, цианирование, хлорирование и некоторые другие реакции фосфоранов).

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ФОСФОРАНОВ

Как уже упоминалось, реакции с неустойчивыми фосфорами проводят в момент их образования без предварительного выделения. Стабильные же фосфораны второй группы получают в свободном виде, по мере необходимости используя их для реакций. Для получения фосфоранов второй группы существует несколько путей, однако главным из них, а для неустойчивых фосфоранов практически единственным применяемым способом, является получение из соответствующих фосфониевых солей. Последние, в свою очередь, могут быть синтезированы несколькими способами.

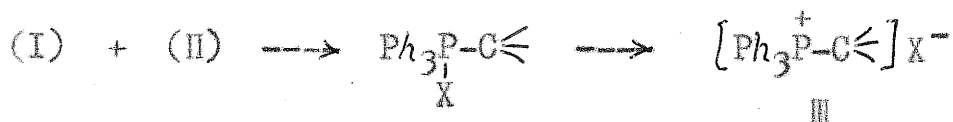
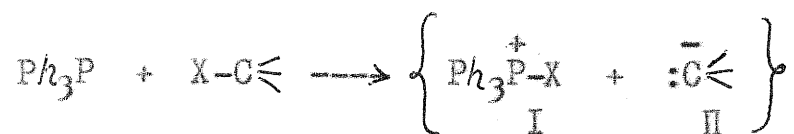
I. Получение фосфониевых солей

Наиболее распространенным способом получения фосфониевых солей является прямое взаимодействие галогенпроизводных с трифенилфосфином. Благодаря своей высокой нуклеофильности третичные фосфины реагируют с алкилгалогенидами по S_N2 механизму с образованием четвертичных фосфониевых солей.

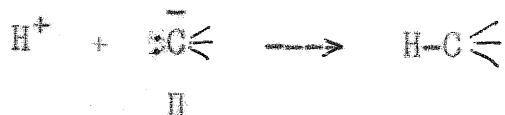
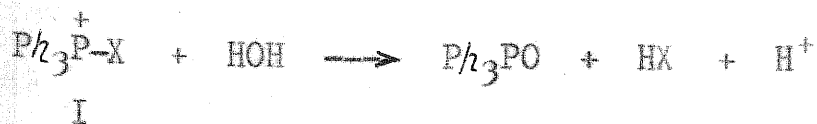


Условия проведения реакции разнообразны и определяются природой галогенпроизводного, подвижностью галогена. Скорость реакции определяет прочность связи галоген-углерод. Наиболее легко реагируют с трифенилфосфином иодпроизводные, труднее бром- и, особенно, хлорпроизводные. Если в \angle -положении к атому галогена

находится электроноакцепторная (карбонильная, нитрильная и т.п.) группа, то это повышает скорость реакции. В этих случаях связь галоген-углерод сильно поляризуется, атом галогена обедняется электронами и становится, ^атким образом, возможной нуклеофильная атака трифенилфосфина на этот атом. При этом образуется ионная пара - галогенфосфонийкатион (I) и карбониевый ион (II), которые в дальнейшем соединяются и образуют молекулу фосфониевой соли (III) /40/.

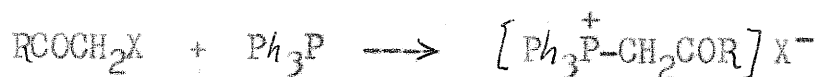


Такой вид солеобразования в соответствующих условиях приводит к тем же продуктам реакции, что и прямое S_N2 замещение с первичной атакой фосфора на углеродный атом. Но в присутствии гидроксилсодержащих растворителей реакционноспособный галогенфосфонийкатион (I) может реагировать с ними с образованием окиси трифенилфосфина и протона, который дальше присоединяется к карбониевому иону (II) и, таким образом, реакция приводит не к образованию фосфониевой соли, а происходит дегалогенирование взятого в реакцию галогенпроизводного. Поэтому получение фосфониевых солей следует вести в растворителях, не содержащих следов влаги и спиртов.



Из растворителей для этой цели чаще всего используют эфир, бензол, толуол, хлороформ, нитрометан и диметилформамид, причем последние два высокополярные растворители используют в случае особо трудного образования солей. Если реакция протекает легко, то более удобными растворителями являются бензол и эфир, так как образующиеся соли, обладая ионной структурой, трудно растворимы в неполярных растворителях и сразу же выделяются в виде осадков.

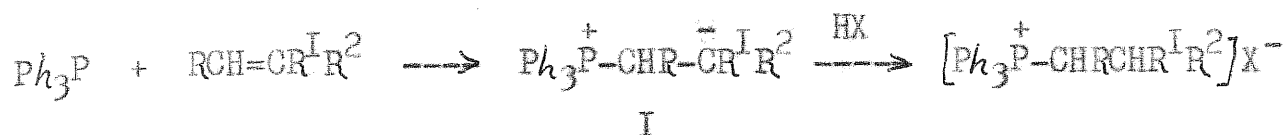
Ряд β -кетофосфониевых солей, используемых для синтеза стабильных фосфоранов, получены еще в 1899 г. Михаэлисом и сотрудниками /1/.



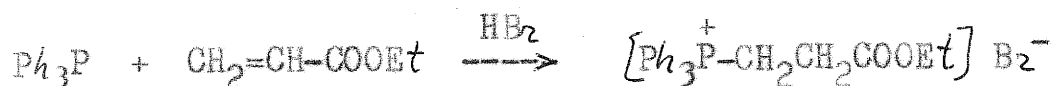
В случае $\text{R} = \text{Ar}$, $\text{X} = \text{Br}$ реакция идет при простом смешивании бензольных растворов бромкетона и трифенилфосфина при комнатной температуре /41, 42/.

Ислер /43/, а также Фирст /44/ с сотр. синтезировали ряд карбалкоксиметилтрифенилфосфонийгалогенидов $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COOAr}] \text{X}^-$.

Для синтеза солей фосфония описаны также другие, заслуживающие внимания, методы. Прежде всего следует отметить метод получения фосфониевых солей из трифенилфосфина и олефинов в присутствии галогеноводородных кислот /45, 46/. Ввиду большой скорости эту реакцию нельзя представить как первоначальное присоединение HX к $\text{C}=\text{C}$ -связи с последующим взаимодействием образующегося галогенпроизводного с трифенилфосфином. По-видимому, реакция происходит с промежуточным образованием бетаина (I), который в присутствии кислот переводится в фосфониевые соли /46/.



Например, этилакрилат в присутствии HBz образует с трифенилфосфином β -карбэтоксиприфенилфосфонийбромид /45/



Аналогично реагируют и ацетиленовые производные /47/, но для получения солей, предназначенных для синтеза фосфоранов, необходимо брать ненасыщенные соединения, содержащие хотя бы один Н-атом у кратной связи.

Альдегиды в присутствии HCl также реагируют с трифенилфосфином с образованием фосфонийгалогенидов /48/.



Известны также способы получения фосфониевых солей алкилированием третичных фосфинов эфирами сульфокислот /49/ и четвертичными солями аммония /50, 51/.

2. Методы получения фосфоранов

Основным источником для синтеза фосфоранов являются фосфониевые соли. Как уже упоминалось, неустойчивые алкилиденфосфораны первой группы не выделяют в свободном виде, а получают непосредственно перед употреблением в безводных растворителях и атмосфере инертного газа (обычно азота), действуя на соответствующую фосфониевую соль такими эффективными нуклеофильными

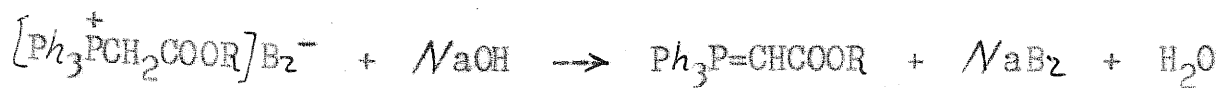
агентами, как фенил- или бутиллитий, амид натрия и др. Несколько менее основные илиды, например, бензилидентрифенилфосфоран, можно также получать, используя в качестве дегидрогалогенирующих средств алкоголяты щелочных металлов. Недавно /52/ было показано, что в качестве основания в этой реакции могут быть использованы окиси олефинов



Использование эпоксидов для этой цели удобно тем, что в этом случае некоторые реакции фосфоранов можно проводить, не получая предварительно фосфониевых солей. Например, при нагревании смеси галоидалкила, трифенилфосфина, окиси этилена и карбонильного соединения получены непосредственно продукты реакции Виттига /52/.

Для получения стабилизированных различными электроноакцепторными заместителями фосфоранов второй группы нет необходимости прибегать к защитным мерам, а также таким дегидрогалогенирующим средствам как металлоорганические соединения или алкоголяты. Для этой цели вполне пригодны водные растворы щелочей, соды, аммиака.

Так, обработкой водных растворов соответствующих фосфоний-галогенидов растворами NaOH Ислер с сотр. /43/ получил карб-алкоксиметилентрифенилфосфораны, использованные им для синтеза каротиноидов.



Аналогичным образом получают ацилфосфораны общей формулы

$Ph_3P=CRCOR'$ /42/. Можно указать еще ряд работ, в которых описано получение стабильных фосфоранов из соответствующих фосфониевых солей, в частности, фосфоранов типа $Ph_3P=CHCOAz$ /41, 42, 53, 54/, $Ph_3P=CH-CN$ /55, 56/, $Ph_3P=CHC_6H_4SO_2C_6H_4X$ ($X = H, Br$) /57/, $Ph_3P=CH-COOCOR$ /58/.

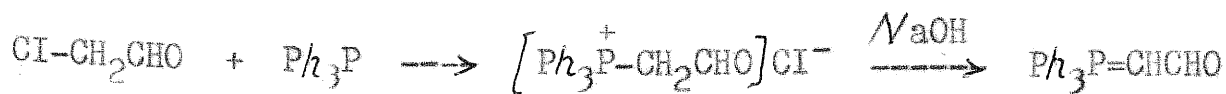
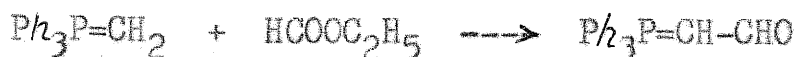
Синтез фосфоранов из фосфониевых солей хотя и является наиболее общим, но не единственным. Существуют также частные и в некоторых случаях весьма удобные другие способы непосредственного синтеза фосфоранов. Это относится, в первую очередь, к реакции, описанной Хорнером и Эдигером /59/:



где X и Y — различные электроноакцепторные группы ($COOR$, CN и др.).

Аналогичным образом названные авторы получили аналоги фосфоранов — трифениларсаны $Ph_3As=C(X)Y$.

Стабильные фосфораны получают также при химических превращениях илидов как первой, так и второй группы. Так, ацилированием простейшего фосфорана этилформиатом Триппет и Уолкер /60/ получили формилметилтрифенилфосфоран, который доступный также из хлорацетальдегида и трифенилфосфина.



Л.Д.Бергельсон, М.М.Шемакин и сотр. /61/ описали внутримолекулярное ацилирование фосфорана сложным эфиром, приводящее к

циклическому илиду:



Последний был использован в реакции Виттига для синтеза цикlopентенонов с экзоциклической двойной связью /6I/.

В уже упоминавшейся работе Штаудингера и Мейера /2/ дифенилметилентрифенилфосфоран получен пиролизом фосфазина



Кстати, в этой работе впервые была правильно изображена формула фосфорана и осуществлена его реакция с карбонильными соединениями, получившая впоследствии имя Виттига.

Японские исследователи /6Ia/ предлагают электролитический способ получения фосфоранов. Электролиз фосфонийгалогенидов типа $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{R}]\text{X}^-$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}, \text{COOCH}_3$) проводили на угольном электроде (15-50 в) в присутствии карбонильных соединений и получили непосредственно продукты реакции Виттига.

Другие реакции фосфоранов, например, с галогенами, различными галогенпроизводными и другими реагентами непосредственно или же через соответствующие фосфониевые соли ведут к образованию новых фосфоранов и могут применяться как методы получения последних (см. раздел III этой главы).

III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФОСФОРАНОВ

Благодаря своему карбанионному характеру фосфораны, за небольшим исключением, являются очень реакционноспособными веществами. Не говоря уже о важной реакции с карбонильными соединениями (эта реакция рассматривается в главе третьей), можно назвать еще целый ряд веществ, с которыми фосфораны вступают во взаимодействие. В этом разделе и рассматриваются химические превращения фосфоранов, главным образом фосфоранов второй группы.

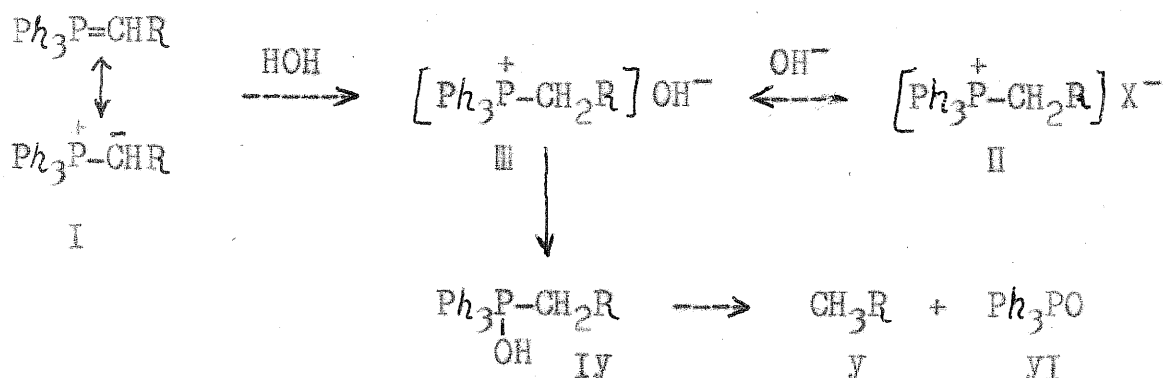
I. Гидролиз

В отличие от фосфоранов первой группы, гидролизующихся уже влагой воздуха, большинство фосфоранов второй группы при комнатной температуре практически с водой не реагирует, благодаря чему может быть применен удобный метод их препаративного получения действием водных растворов соды, аммиака, едких щелочей на растворы соответствующих фосфониевых солей. Гидролиз этих фосфоранов происходит более или менее легко при нагревании в водном спирте, причем скорость гидролиза зависит от природы заместителей при илидном углероде. Чем более электроотрицательные эти заместители, тем медленнее происходит гидролиз. Шопард и Сальвадори /15/ исследовали относительную скорость гидролиза соединений типа $Ph_3P=CHCOR$ в зависимости от R и установили, что в метиловом спирте время гидролиза составляет (приведены R

и время гидролиза): OCH_3 , 1-5 минут; NH_2 , несколько минут; $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 1 час; C_6H_5 , 24 часа; CH_3 , 24 часа; CH_2Cl , более суток).

Более детальное изучение кинетики гидролиза подобных и некоторых других стабильных фосфоранов с выводом количественных характеристик было проведено Исслэйбом и Линднером /27/.

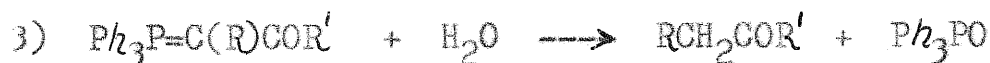
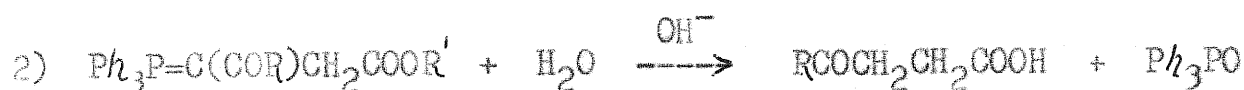
Механизм гидролиза фосфоранов подобен механизму щелочного расщепления четвертичных фосфонийгалогенидов (II) /62/. В обоих случаях первоначально образуется гидроокись фосфония (III), которая далее разлагается на углеводород (Y) и окись трифенилфосфина (VI).



Ацетил- и бензоилметилтрифенилфосфораны гидролизуются с образованием окиси трифенилфосфина и соответственно ацетона и ацетофенона /42/. Гидролиз других ароилметилтрифенилфосфоранов /41/ происходит в кипящем водно-спиртовом растворе и протекает быстрее для фосфоранов с электронодонорными заместителями в ароильной части молекулы. При этом образуются замещенные ацетофеноны.

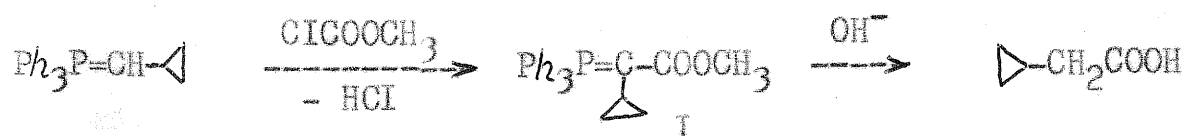
Щелочной гидролиз фосфоранов использован для синтеза карбо-

новых кислот /63, 64/, α -кетокислот /65/, кетонов /14, 66/, что иллюстрируется приведенными ниже схемами. Некоторые из полученных таким образом соединений весьма трудно доступны другими путями.



Последняя реакция протекает с удовлетворительными выходами, если R' - ароматический радикал.

Гидролизом карбметокси(α -циклопропил)метилентрифенилфосфорана (I) Маеркер /67/ получил циклопропилуксусную кислоту с выходом 84% по схеме:

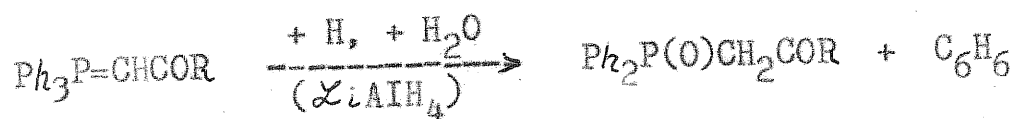


Интересно отметить, что химически очень инертные α, α -диацилфосфораны типа $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{COR})\text{COR}'$, устойчивые даже к действию горячих растворов щелочей, неожиданно легко распадаются в кислых растворах /68/.

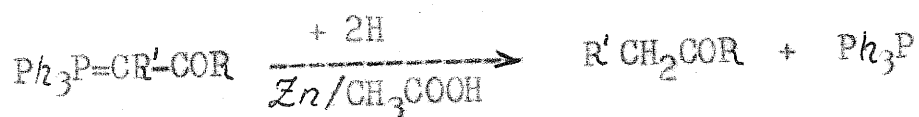
2. Восстановление

Как показано в работе /69/, фосфораны восстанавливаются литийалюминийгидридом с элиминированием бензола, превращаясь

в окись соответствующего фосфина



Восстановление α -замещенных фосфоранов цинком в уксуснокислой среде приводит к образованию кетонов и трифенилфосфина /14/



Реакция хорошо идет в случае ароматических R и выходы кетонов достигают 90%.

3. Окисление

Реакционноспособные алкилиденфосфораны (первая группа) окисляются уже кислородом воздуха. Это их свойство было использовано для синтеза кетонов, симметричных олефинов и замыкания циклов (см. об этом обзорные работы Бестмана /70/). Стабильные фосфораны с кислородом воздуха не реагируют. Они, однако, окисляются некоторыми специфическими окислителями и при определенных условиях образуют те же продукты, что и фосфораны первой группы. Для этой цели были использованы такие окислители как озон, органические надкислоты, тетраацетат свинца, алкилнитриты и др.

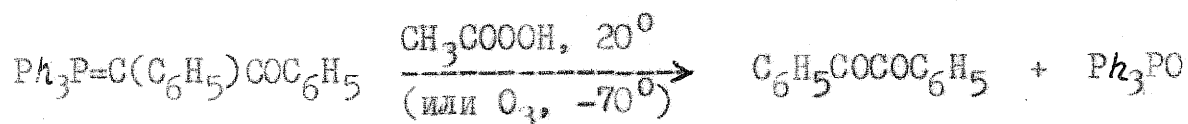
Денни с сотр. /71/ показали, что ацилфосфораны реагируют с надуксусной кислотой уже при комнатной температуре, а с надкаприловой кислотой даже при -30° с образованием транс-ароилэтиленов и окиси трифенилфосфина. Допускается, что фосфоран окисляется вначале до альдегида, а последний вступает в реакцию Виттига со второй молекулой фосфорана, в результате чего образуются назван-

ные продукты



Аналогичным образом из карбоксиметилентрифенилфосфорана был получен этиловый эфир фумаровой кислоты /71/.

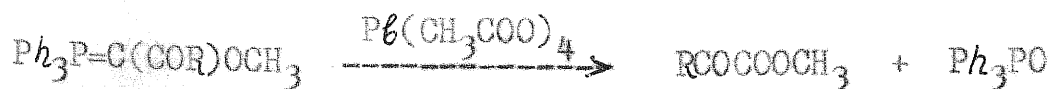
Если в фосфоране при илидном углероде отсутствует Н-атом, то при окислении получают кетоны, а поскольку последние вступают в реакцию Виттига значительно труднее альдегидов, а со стабильными фосфоранами чаще всего не реагируют вообще, то кетоны эти и являются конечными продуктами окисления такого рода фосфоранов. Сказанное можно проиллюстрировать на примере получения бензила окислением бензоил- α -фенилметилфосфорана надуксусной кислотой /71/ или озоном /72/.



Окисление подобных α -замещенных ацилфосфоранов перманганатом калия Збираль и Расбергер /73/ предлагают в качестве нового метода синтеза 1,2-дикетон.

Рамиретц и сотр. /72/ показали, что при окислении бензоилметилфосфорана озоном при -70° реакция останавливается на стадии образования фенилглиоксаля, который в этих условиях не вступает в реакцию Виттига.

Збираль и Вернер /74/ получили эфиры α -кетокислот окислением α -алкокси- α -ацил-метилентрифенилфосфоранов тетраацетатом свинца.



В качестве окислителей этими же авторами испытаны двуокись свинца, ацетат иодбензола и перекись бензоила. К аналогичным продуктам приводит также окисление подобных фосфоранов перманганатом калия.

Алкилнитриты взаимодействуют с фосфоранами (а также фосфониевыми солями), окисляя их, причем продуктами реакции в данном случае, помимо окиси трифенилфосфина были соответствующие нитрилы /54, 75/



Аналогичным образом действуют на фосфораны некоторые нитрозосоединения /76/, однако в этом отношении они менее активны, чем алкилнитриты, и со стабильными фосфоранами реагируют с трудом.

4. Алкилирование

Нуклеофильность илидов фосфора проявляется также в их реакциях с галогенпроизводными. Виттиг и Рибер /77/ еще в 1949 г. показали, что трифенилфосфинметилен присоединяет иодистый метил с образованием α -метиловой фосфониевой соли. По мере изучения фосфоранов были более детально исследованы, главным образом Бестманом с сотр., реакции с разнообразными галогенпроизводными. В частности, реакция межмолекулярного и внутримолекулярного алкилирования реакционноспособных фосфоранов первой группы была использована для синтеза циклических соединений /61, 78, 79/. Фосфораны второй группы также довольно легко реагируют с

галогеналкилами, но при этом, в зависимости от структуры фосфорана, могут получаться продукты либо С-, либо О-алкилирования. Так, карбметоксиметиленфосфоран при действии иодистого метила или этила образует С-алкилированные фосфониевые соли /64/.



гидролиз которых приводит к карбоновым кислотам.

В молекулах ацилфосфоранов отрицательный заряд смещен с илидного углерода на карбонильный кислород. Поэтому можно ожидать, что некоторые реакции этих соединений будут происходить с переносом реакционного центра на атом кислорода. Впервые такую реакцию наблюдали Рамирец и Дершович /42/ на примере взаимодействия ацетил- и бензоилфосфоранов с иодистым этилом.

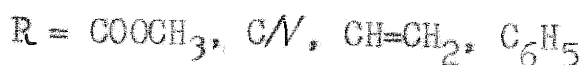
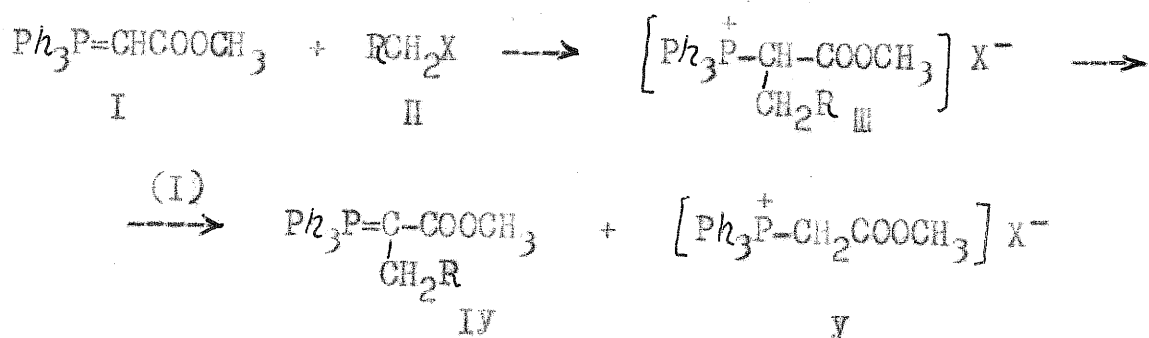


Затем было исследовано взаимодействие ряда ароилметилен-трифенилфосфоранов с галоидалкилами и найдено, что с иодистым метилом образуются С-алкилированные, а с этил- и пропилиодидами - О-алкилированные фосфониевые соли /80/. Такое различие в направлении реакций CH_3I и EtI пока не совсем ясно.

5. Реакции с эфирами галогенуксусных кислот и родственными соединениями

Галогениды типа $R-CH_2X$, содержащие электроноакцепторные группы R, несколько по-иному взаимодействуют

с фосфоранами /64, 65/. К таким соединениям, кроме эфиров моногалогенуксусных кислот, принадлежат нитрилы этих же кислот, галоидные бензилы, аллилы и некоторые другие соединения. В этих случаях первой стадией реакции с фосфоранами также является образование фосфониевых солей (III) - продуктов присоединения RCH_2X по илльной связи. Однако соль (III) вследствие влияния еще одной электроноакцепторной группы (R) более кислая, чем соль (Y) исходного фосфорана. Она, поэтому, реагирует со второй молекулой исходного фосфорана (I), образуя менее кислую соль (Y) и менее основной алкилированный фосфоран (IV), т.е. происходит реакция переилидирования /64/.

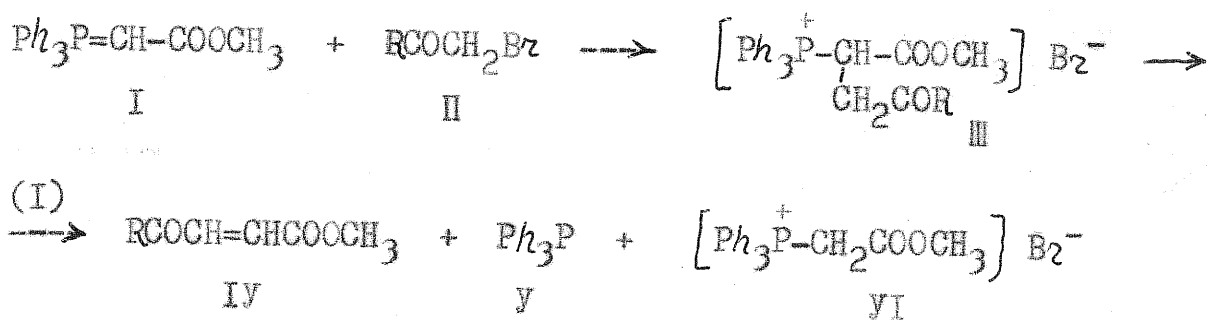


Подобно фосфорану (I) с метиловым эфиром бромуксусной кислоты реагируют ацилфосфораны /65/.

Получающиеся в этих реакциях более сложные фосфораны типа (IV) способны к дальнейшим превращениям (пиролизу, гидролизу, реакции Виттига), в результате которых можно получать производные различных типов карбоновых кислот и, очевидно, кетоны.

6. Реакции с α -бромкетонами

Взаимодействие карбометоксиметилентрифенилфосфорана с α -бромкетонами приводит к эфирам α, β -непредельных γ -кетокислот (IV) с одновременным отщеплением молекулы трифенилфосфина /81/.



Таким образом в этом случае формально образуются продукты β -элиминирования промежуточно получающейся фосфониевой соли (III). Но, как известно, четвертичные фосфониевые производные, в отличие от аммониевых солей, более склонны к α -элиминированию с образованием илидов, особенно если α -положение активировано еще и другими, кроме фосфониевой, группировками. Поэтому непонятным казалось образование продуктов β -элиминирования в этой реакции. При изучении механизма реакции α -бромкетонов с фосфоранами, мечеными тритием, было доказано /82/, что промежуточная соль типа (III) действительно подвергается α -элиминированию (переилидированию) с образованием соответствующего фосфорана. Последний подвергается вторичным превращениям, образуя конечные продукты реакции (IV, V, VI).

Бензоилметилентрифенилфосфоран образует с бромфенацилом, кроме обычного продукта этой реакции - транс-дibenзоилэтилена, также и трибензоилциклопропан /83/. Механизм этой реакции еще окончательно не выяснен.

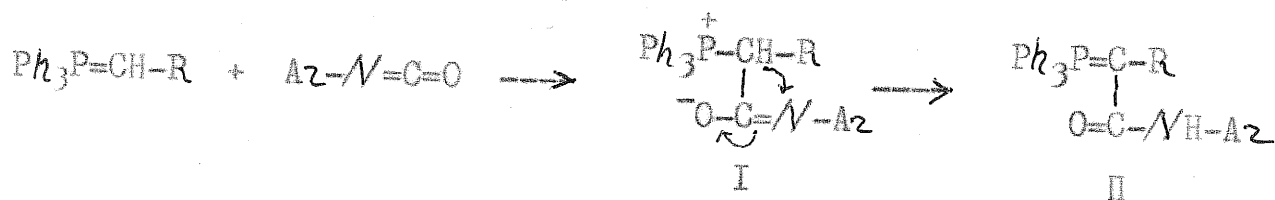
7. Реакции с диазокетонами и арилизотиоцианатами.

Синтезы пиранов

Штаудингер и Мейер /2, 84/ впервые при взаимодействии дифенилметилентрифенилфосфорана с фенилизотиоцианатом получили иминокетен и окись трифенилфосфина — продукты, соответствующие реакции Виттига:



Более детально реакцию фосфоранов с арилизотиоцианатами изучили Триппет и Уолкер /28/, которые показали, что при наличии в молекуле фосфорана α -H-атомов реакция идет иначе, чем в случае, описанном предыдущими авторами. Промежуточный продукт (I) в этом случае стабилизируется не отщеплением окиси трифенилфосфина, а внутримолекулярным перемещением протона от имидного углерода к атому азота. В результате получаются фосфораны (II), содержащие N-замещенные карбамидные группы.

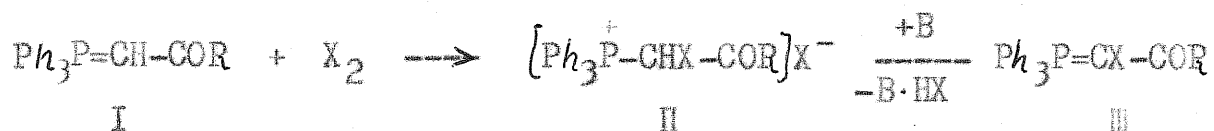


R = COOEt, CHO, CN и др.

Как показали Стшелецка и сотр. /85/, продукты типа (II), полученные из ацилфосфоранов, в присутствии последних подвергаются пиролизу с образованием арилимино-4-пиранов. Ранее этими же авторами было найдено, что диазокетоны в реакции с ацилфосфоранами

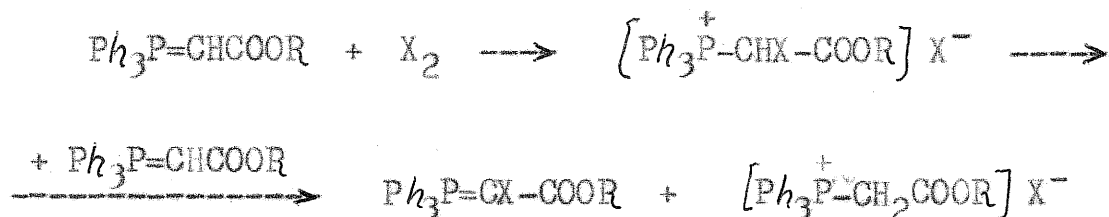
9. Галогенирование

Как показано рядом исследователей, стабильные фосфораны легко присоединяет галогены, образуя в зависимости от условий и природы фосфоранов либо фосфониевые соли (II), либо галогензамещенные фосфораны (III).



X = Cl, Br; B - основание

Изучая реакции фосфоранов с галогенами, Меркль /92/ показал, что карбалкоксиметилфосфораны при комнатной температуре реагируют с хлором и бромом по реакции переилидирования



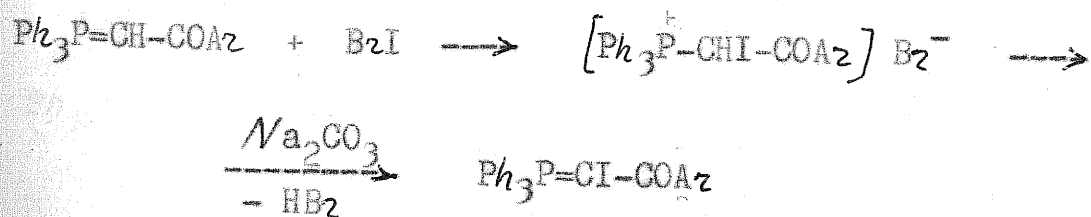
В качестве основания (B) здесь выступает вторая молекула фосфорана. При этом, кроме галогенфосфорана (III), выделяется фосфониевая соль исходного фосфорана (I·HX). Галоидирование ацилфосфоранов при комнатной температуре останавливается на стадии образования солей (II) /93/. Однако с возможностью процесса переилидирования следует считаться и в этом случае. Если реакцию проводить при сильном охлаждении (-70°), то переилидирование не происходит и в случае карбалкоксифосфоранов. В этих условиях выделяется соль (II), которая при обработке водной щелочью легко

выделяется соль (II), которая при обработке водной щелочью легко

образует фосфоран (III).

Лучше, однако, галогенирование фосфоранов проводить в присутствии других оснований, например, триэтиламина /92, 93/, пиридина /94/. При этом во всех случаях непосредственно получают галогенфосфораны (III).

В качестве галогенирующих агентов можно использовать как свободные галогены, так и их соединения, обладающие галогенирующими свойствами. Причем, если бромирование успешно осуществляется свободным бромом, то действие элементарного хлора сопровождается нежелательными побочными процессами. Поэтому для хлорирования лучше применять, например, фенилиодидхлорид /92, 95/. Некоторые иодфосфораны были получены прямым действием иода на фосфораны или, лучше, через бромфосфораны (замещением брома на иод при кипячении последних с KI) /92/. А.В.Домбровский и сотр. /96/ использовали в качестве иодирующего средства бромистый иод.



Молекула BzI поляризована таким образом, что атом иода несет положительный заряд, поэтому он, как электрофильный агент, атакует илльный углерод фосфорана, атом же брома переходит в ионное состояние.

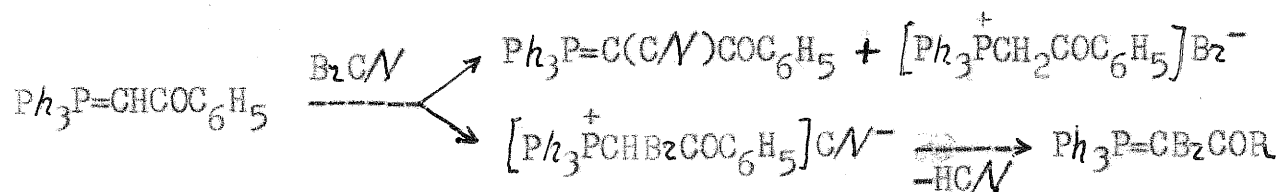
Описан также другой путь синтеза галогенфосфоранов /97/ по реакции:



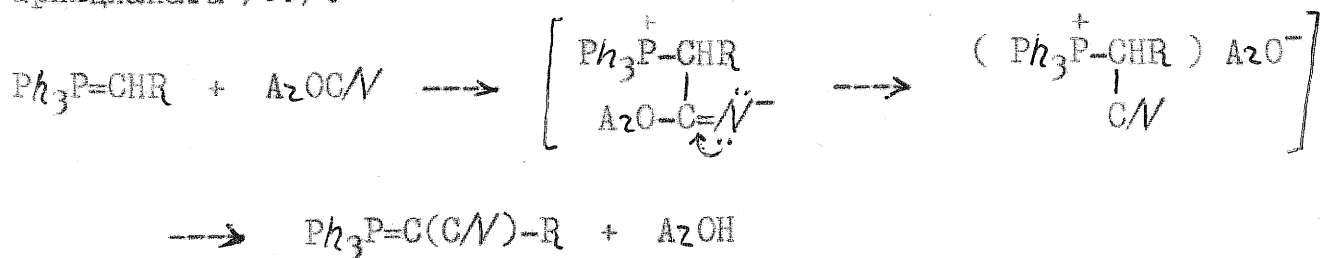
Галогенфосфораны представляют несомненный интерес как исходные продукты для синтеза по реакции Виттига трудно доступных другими путями α -галоген- α, β -непредельных соединений. Примеры таких синтезов приводятся во всех цитируемых в этом параграфе работах.

Ю. Введение в молекулу фосфорана C/V-группы

По данным А.В.Домбровского и сотр. /98/ аналогично бромистому иоду с фосфоранами реагирует и бромциан. Реакция происходит с переилидированием, группа C/V присоединяется к илидному углероду фосфорана. Мартин и Никляс /99/ таким же образом цианировали карбалкокси- и цианметилентрифенилфосфораны. Относительно бензоилметилфосфорана эти авторы указывают, что происходит как цианирование, так и бромирование этого соединения.



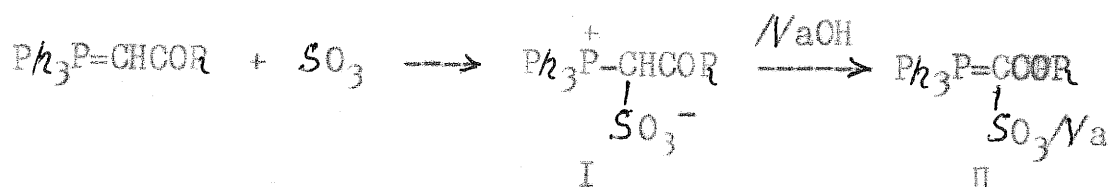
В среде бензола происходит преимущественно бромирование, а в CCl_4 преобладает цианирование. Для цианирования применены также арилцианаты /99/.



В случае стабильных фосфоранов ($\text{R} = \text{COC}_6\text{H}_5$) реакция с арилизониатами идет при температуре кипения бензола.

II. Сульфирование

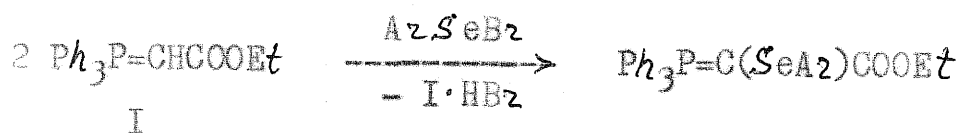
При действии на фосфораны серного ангидрида (свободного или в виде диоксансульфотриоксида) происходит реакция присоединения с образованием бетаинов (I) /100/.



При действии оснований бетаины (I) отщепляют α -H-атомы, превращаясь в сульфозамещенные фосфораны (II).

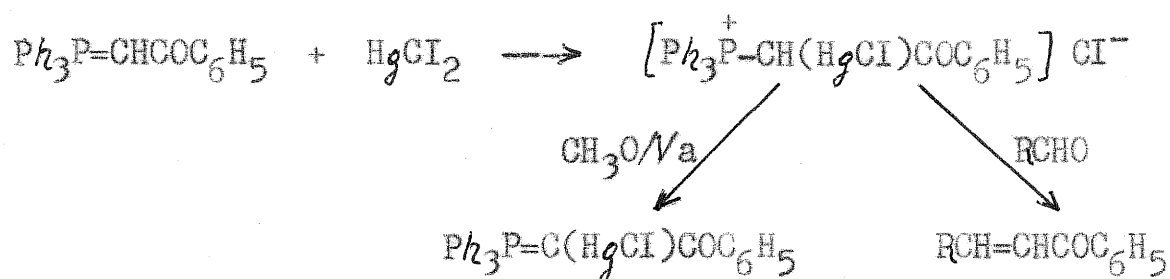
12. Реакции фосфоранов с галоидными соединениями других элементов

Многие галоидные соединения различных элементов обладают способностью присоединяться к фосфоранам. Например, реакция с производными селена, протекающая с переилидированием, приводит к селензамещенным фосфоранам /101/.



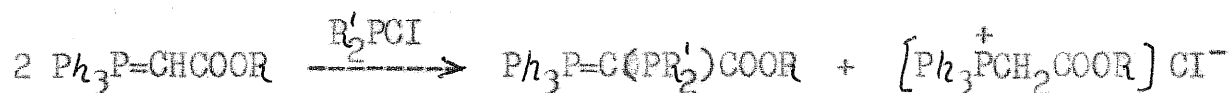
Четырехбромистый теллур /101/ и сулема /102, 103/ образуют с фосфоранами фосфониевые соли, содержащие названные элементы. Как показали Ник.А.Несмеянов, О.А.Реутов и сотр. /102, 103/, продукт присоединения сулемы, обладающий квазикомплексными

свойствами, при действии метилата натрия образует ртутьзамещенный илид, но с альдегидами дает производные незамещенного фосфорана.



Последняя реакция объясняется тем, что ртутьсодержащие фосфонийгалогениды диссоциируют при повышенной температуре с образованием сулемы и исходного илида, который при наличии альдегида вступает с ним в реакцию Виттига /11/.

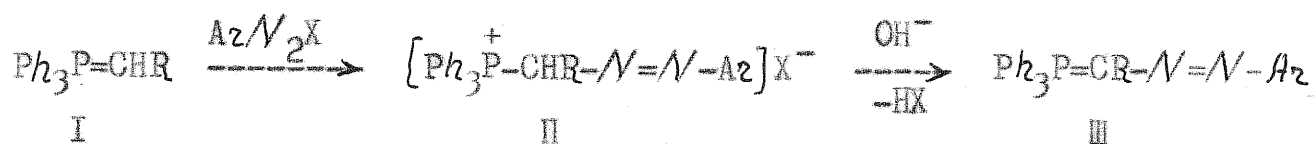
Некоторые стабильные фосфорилиды реагируют с диалкил- и диарилхлорфосфинами /23/ по схеме реакции переилидирования



В аналогичную реакцию вступают и другие соединения типа R_2ECl , где E равно, кроме P, также As и Sb /104/.

13. Реакции с солями диазония

Стабильные фосфораны присоединяют соли диазония с образованием азозамещенных фосфониевых солей (II), которые при действии оснований превращаются в содержащие азогруппу илиды (III) /105/.

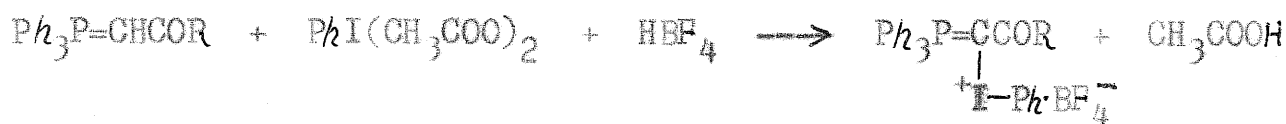


R = COOCH₃, CN, CO/NH₂, и др.

Соединения (III) представляют собой окрашенные вещества, сравнительно устойчивые к гидролизу, разлагаются только при длительном кипячении в водном метиловом спирте.

14. Реакции с солями иодония

О.Нейланд и Г.Ванаг /106/ показали, что при взаимодействии диацетата иодбензола с некоторыми стабильными фосфорами происходит фенилиодонирование последних. Реакцию лучше вести в присутствии борофтористоводородной кислоты, так как в этом случае получаются более устойчивые и хорошо кристаллизующиеся борофториды.



R = Ph, OEt

Ник.А.Несмеянов, С.Т.Жужликова и О.А.Реутов /107/ исследовали действие на фосфораны борофторида дифенилиодония. По данным названных авторов ацетилметиленфосфоран фенилируется этим реагентом с переносом реакционного центра на кислородный атом

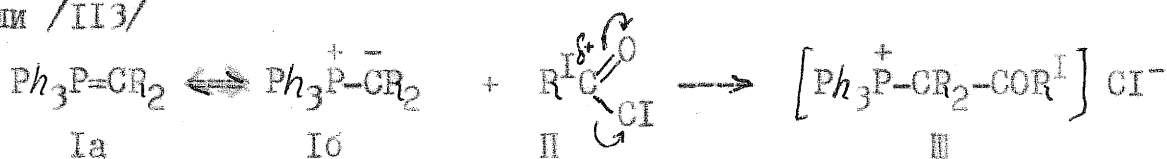


Г л а в а в т о р а я

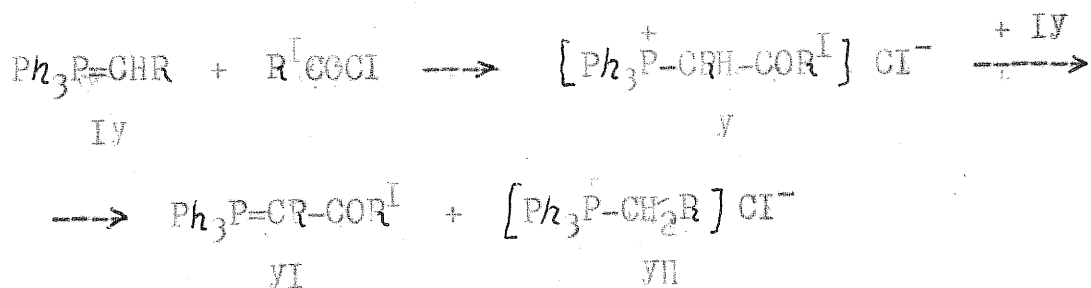
Р Е А К Ц И И Ф О С Ф О Р А Н О В С Х Л О Р - А Н Г И Д Р И Д А М И К И С Л О Т

Фосфораны, обладая нуклеофильным характером, очень легко реагируют с такими электрофильными агентами как хлорангидриды кислот. Реакция идет в разных направлениях, зависящих как от природы фосфорана, так и хлорангидрида и условий реакции. При этом иногда образуются казалось бы неожиданные, но во многих случаях практически важные продукты, для получения которых эта реакция может стать препаративным методом.

В простейшем случае α -дизамещенные фосфораны присоединяют молекулу хлорангидрида кислоты, образуя С-ацилированные фосфониевые соли /III3/



Образующаяся соль (III) вследствие введения электроноакцепторной ацильной группы является более кислой, чем соль исходного фосфорана (I·HCl). Поэтому если в исходном фосфоране при илидном углероде содержится Н-атом, то он в молекуле фосфонийхлорида (V) становится достаточно подвижным и при действии второй молекулы исходного фосфорана (IV) отщепляется, что приводит к образованию С-ацилированного фосфорана (VI). Таким образом, в этом случае происходит реакция переилидирования. Реакцию лучше всего вести в бензоле, так как при этом легко разделить продукты, поскольку



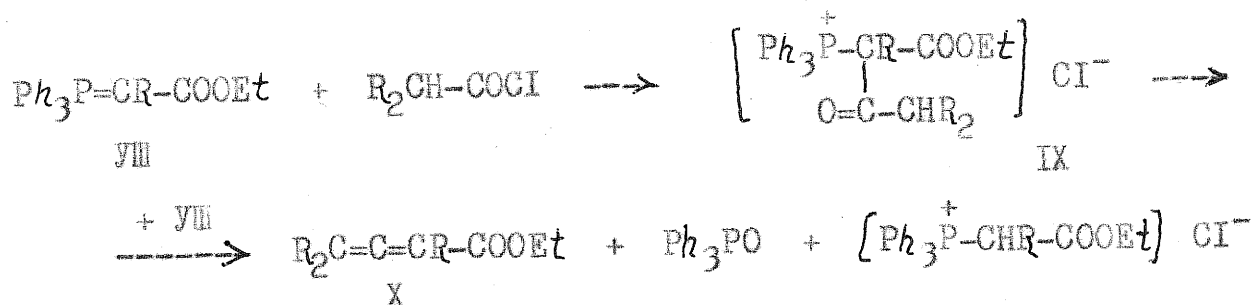
ионно построенные фосфониевые соли (УП) нерастворимы в бензоле и выпадают сразу же в осадок, а фосфораны (УІ) остаются в растворе. В результате этой реакции получают ацилфосфораны, что может быть использовано для их препаративного получения.

Триппет и Уолкер /60/, принцип переилидирования которым не был известен, приняли, что реакция останавливается на стадии образования соли (У), что маловероятно. Выделенная авторами соль (У) могла образоваться в этих условиях (присутствие избытка хлорангидрида) в результате вторичных превращений образующихся ацилфосфоранов (УІ). Аналогичное явление, очевидно, имеет место и в случае /II4/, где авторами также выделена соль типа (У).

Гуч и Триппет /II5/ вели реакцию с хлорангидридами в присутствии триэтиламина, который заменяет вторую молекулу хлорангидрида, отщепляя HCl от соли (У). Использование триэтиламина удобно, так как в этом случае ацилируется весь взятый в реакцию фосфоран, однако может применяться, очевидно, только в тех случаях, когда нет опасности образования кетена из хлорангидрида кислоты.

Иное направление реакции наблюдалось в случае не содержащих \angle -H-атомов фосфоранов (УШ) с хлорангидридами кислот типа $\text{R}_2\text{CH}-\text{COCl}$ /II6/. Переилидирование в этом случае невозможно, но H-атом может элиминироваться из γ -положения образу-

ющей соли (IX). Такое γ -элиминирование протона сопровождается отщеплением окиси трифенилфосфина и образуются аллены, в частности, эфиры алленкарбоновых кислот (X).



Об образовании производных пирана из хлорангидридов такого же типа было сказано в главе первой.

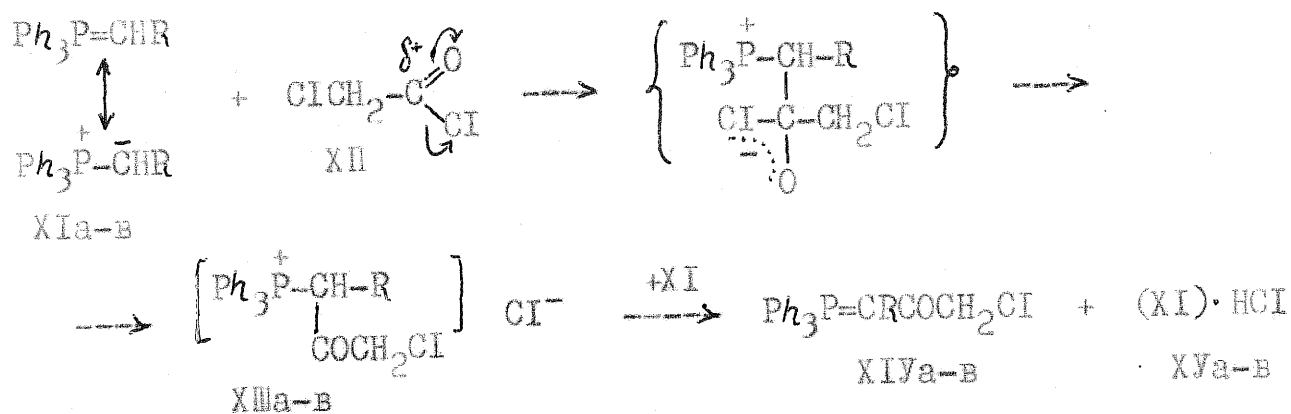
І. РЕАКЦИИ КАРБАЛКОКСИ- И ЦИАНМЕТИЛЕНТРИ- ФЕНИЛФОСФОРАНОВ С ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ ГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ

І. Галогенацетилированные фосфораны

Реакция фосфоранов с галогенангидридами галогензамещенных алифатических кислот в литературе описана не была. Известно, однако, что с фосфоранами легко реагируют как эфиры галогенуксусных кислот XCH_2COOR ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), так и хлорангидриды незамещенных кислот $\text{R}-\text{COCl}$. В первом случае реакционным центром является галогеналкильная ($\text{X}-\text{CH}_2$) группа, во втором — галогенацильная (COCl). Если же эти две группы содержатся в одной молекуле, как это имеет место в галогенангидридах галогенуксусных кислот типа XCH_2COX , то взаимо-

действие теоретически возможно по обоим названным реакционно-способным центрам. В галогенацильной группе связь C-X более поляризована, X-атом формально более подвижен, поэтому можно ожидать, что фосфораны будут реагировать преимущественно с галогенангидридной группой. Такое предположение оказалось в согласии с полученными нами опытными данными. /II7/ при изучении реакций между карбалкокси- и цианметилентрифенилфосфоранами (XIa-в) и хлорангидридами моно- и трихлоруксусной кислоты и бромангидридом монобромуксусной кислоты.

Так, хлористый хлорацетил (ХП) уже при комнатной температуре легко взаимодействует с фосфоранами (XIa-в) по схеме реакции переэтилирования. В результате получают хлорацетилированные фосфораны (XIYa-в) и гидрохлориды (XV) исходных фосфоранов.

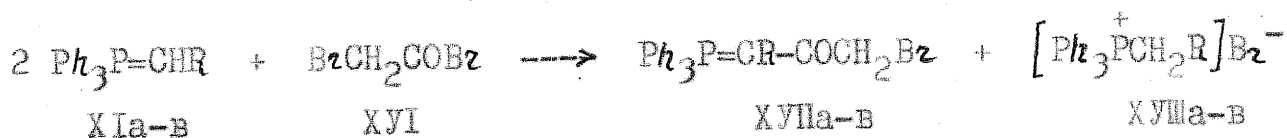


a) $R = \text{COOCH}_3$, б) $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$, в) $R = \text{C}/\text{V}$

Предполагается, что, как и в других реакциях ацилирования фосфоранов /66/, первоначально происходит присоединение молекулы хлорангидрида к фосфорану с образованием промежуточной соли (XIII), которая, будучи более кислой, чем соль (XV) исходного фосфорана, под действием второй молекулы последнего (сравни-

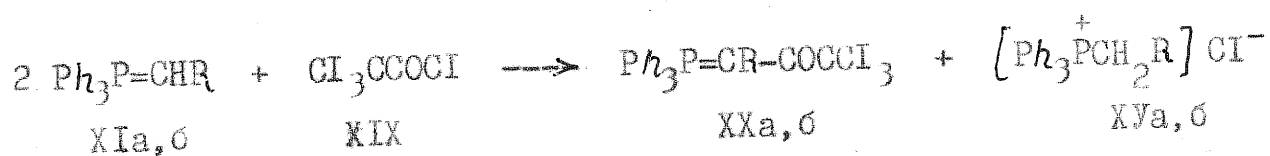
тельно сильного основания) отщепляет HCl, что приводит к менее основному ацилированному фосфору (XIV) и менее кислой соли (XV). Группа ClCH₂ хлорангидрида в этих условиях практически не реагирует с названными фосфорами.

Атомы брома в BrCH₂-группе более подвижны, чем атомы хлора, и вероятность их участия в реакции с фосфорами больше. Действительно, из литературных данных /64, 65/ известно, что эфиры бромуксусной кислоты BrCH₂COOR реагируют с фосфорами именно по группе BrCH₂-. Чтобы исключить участие этой группы в реакции, взаимодействие бромангидрида монобромуксусной кислоты (XVI) с фосфорами (XIa-в) мы проводили при несколько пониженной температуре (8-10°). Опуская промежуточный продукт присоединения, аналогичный (XIII), схему процесса можно записать в следующем виде:



Таким образом, галогенангидриды α-галогензамещенных кислот (XII) и (XVI) в описанных условиях ведут себя в реакции с фосфорами аналогично хлорангидридам обычных кислот, образуя C-ацилированные фосфоры (XIVa-в) и (XVHa-в). Такой результат реакции обуславливается, кроме большей электрофильности галогенангидридной группы по сравнению с галогеналкильной, также и тем, что атомы хлора и брома в образующихся фосфорах (XIV) и (XV) менее реакционноспособны, чем в обычных α-галогенкарбонильных соединениях типа XCH₂COH. Это проявляется, например, в реакциях нуклеофильного замещения с трифенилфосфином или аминами.

Аналогичным образом с фосфоранами (XIa,б) реагирует и хлор-ангидрид трихлоруксусной кислоты (XIX)

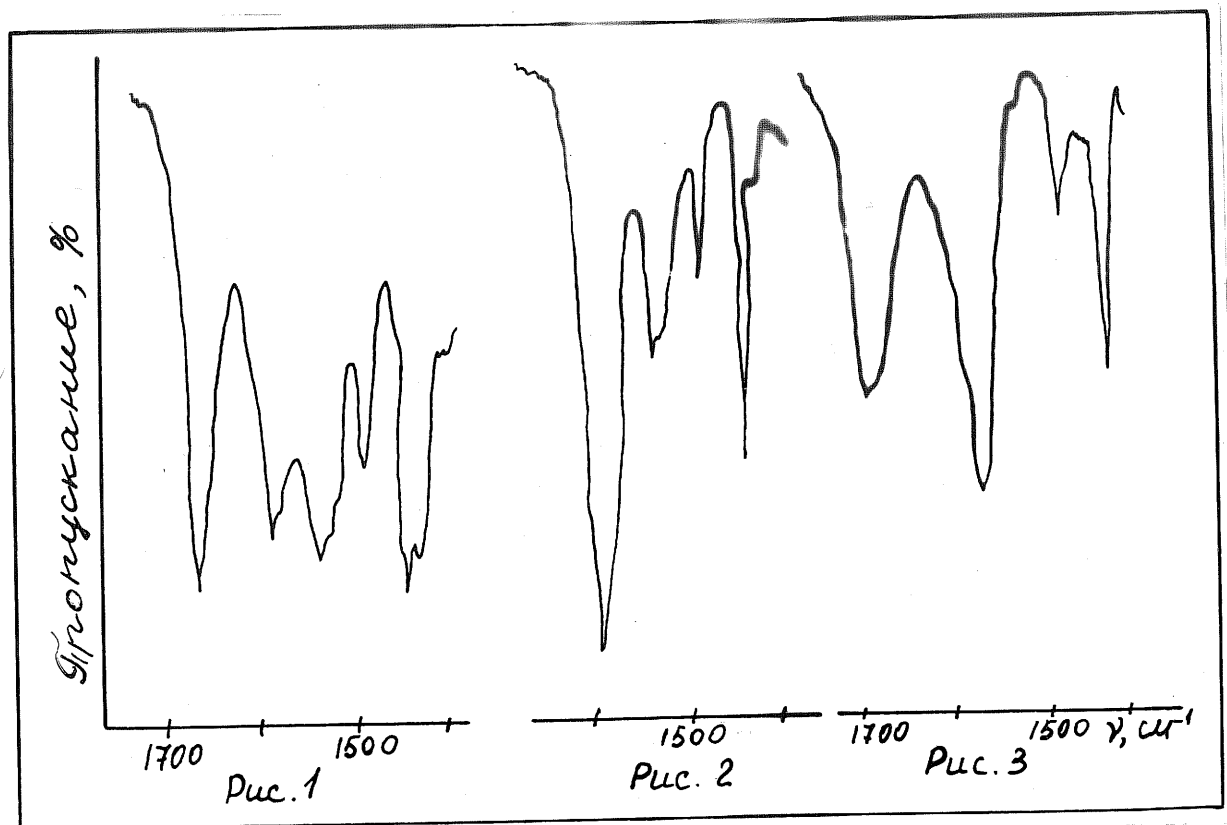


Взаимодействие галогенангидридов (XII, XVI и XIX) с фосфора-
нами (XIa-в) легко идет в бензоле. Образующиеся при этом соли
(XV, XVII) выпадают в осадок, а галогенацилированные фосфораны
(XIV, XVI, XX) (таблица I) остаются в растворе, откуда могут
быть выделены при соответствующей обработке в виде бесцветных
кристаллов. Следует отметить, что у фосфорана (XVIa) в зависимости

Таблица I

Галогенацилированные фосфораны $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}-\text{COR}'$

Соеди- нение	R	R'	Выход в %	Т. пл.
XIVa	COOCH ₃	CH ₂ Cl	91	132°
XIVб	COOC ₂ H ₅	CH ₂ Cl	90	136
XIVв	CN	CH ₂ Cl	90	185-186
XVIa	COOCH ₃	CH ₂ Br	91	
XVIб	COOC ₂ H ₅	CH ₂ Br	89	
XVIв	CN	CH ₂ Br	75	164
XXa	COOCH ₃	CCl ₃	83	144-146
XXб	COOC ₂ H ₅	CCl ₃	87	144-145



Фрагменты ИК-спектров соединений XIУб (рис.1),
ХУПв (рис.2) и (ХХб (рис.3) (1%-ный раствор в хлороформе, $d = 0.23$)

от режима нагревания наблюдается своеобразное изменение в температуре плавления. При быстром нагревании в открытом капилляре он плавится при температуре около 115° , а затем затвердевает и снова плавится около 160° , затем снова затвердевает и плавится в третий раз при $197-199^{\circ}$. Если же расплавленный при $115-120^{\circ}$ фосфоран (ХУПа) охладить до комнатной температуры и снова нагреть, то плавление вещества происходит с разложением при $197-199^{\circ}$. При медленном же нагревании плавления при 115° не наблюдается, а вещество плавится с разложением при $197-199^{\circ}$. Аналогичное явление имеет место при плавлении фосфорана (ХУПо),

Восстановить

который при быстром нагревании плавится около 150° , а затем затвердевает и снова плавится с разложением при 196° .

Частоты карбонильного поглощения полученных галогенацилфосфоранов (см. рис. I-3) смещены в длинноволновую область и лежат при $1570-1590\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$ кетонной группы) и $1660-1690\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$ сложноэфирной группы). Подобное смещение частот согласуется с полученными ранее данными /10-15/ для других видов ацилфосфоранов и объясняется образованием сопряженной системы $\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$, включающей фосфинметиленовую и карбонильную группы. Согласно представлениям Л.Б.Сенявиной и сотр. /10/, наблюдаемые полосы поглощения в областях спектра, близких к карбонильному поглощению или поглощению $\text{P}=\text{C}$ -связи, принадлежат не этим отдельным связям, а целым фрагментам сопряженной системы. Несколько меньшее снижение частот карбонильного поглощения в ИК-спектрах полученных нами фосфоранов (XIV, XVP и XX) по сравнению с данными /10-15/ для других ацилфосфоранов следует объяснить, по-видимому, тем, что в молекулах соединений (XIV, XVP, XX) содержатся по две карбонильные группы, а также атомы галогенов.

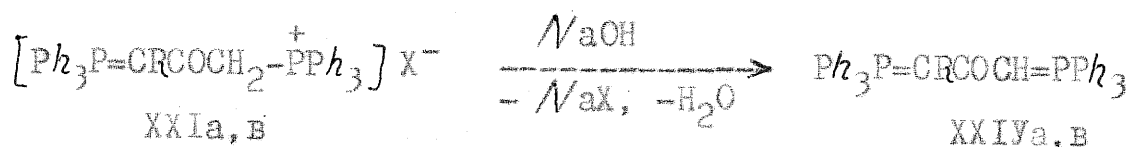
Несмотря на то, что в молекулах полученных фосфоранов содержатся α -галогенацетильные группы, заметным лакриматорным действием они не обладают.

2. Фосфоран-фосфониевые соли и бис-фосфораны

Так как илльный С-атом полученных соединений (XIV, XVP, XX) связан с двумя электроноакцепторными группами, то эти фосфораны, как и следовало ожидать, оказались устойчивыми и мало

деляется аргентометрическим способом.

Если действовать на спиртовые растворы полученных фосфоран-фосфониевых солей водным раствором едкого натра, то легко происходит дегидрогалогенирование и практически с количественными выходами получаются кристаллические бис-фосфораны (XXIYa, в).

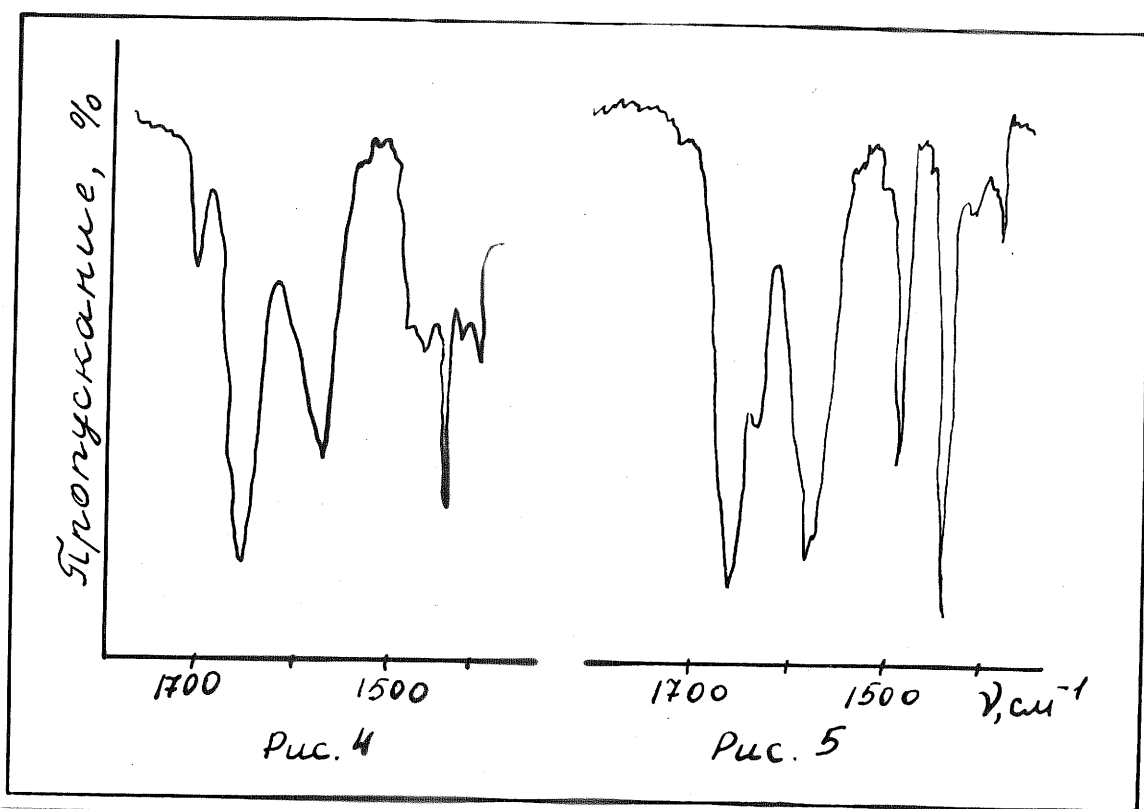


Бис-фосфоран (XXIYa) получен ранее другим путем и было показано /II8/, что он реагирует с альдегидами только по одной своей фосфинметиленовой группе. Естественно, более реакционноспособным центром оказывается та P=C-связь, илидный углерод которой непосредственно связан только с одной электроноакценторной группой.

Таблица 2

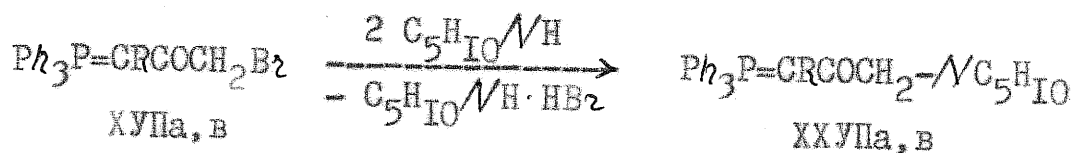
Фосфоран-фосфониевые соли и бис-фосфораны

№ соединения	Соединение	Выход в %	Т. пл. (с разл.)
XXIa	$Ph_3P=C(COOCH_3)COCH_2-\overset{+}{P}Ph_3] Br^-$	95	190
XXIв	$Ph_3P=C(C\backslash)COCH_2-\overset{+}{P}Ph_3] Br^-$	80	-
XXIв	$Ph_3P=C(C\backslash)COCH_2-\overset{+}{P}Ph_3] I^-$	80	220
XXIIIa	$Ph_3P=C(COOCH_3)COCH_2-\overset{+}{P}Ph_3] Cl^-$	83	220
XXIYa	$Ph_3P=C(COOCH_3)COCH=PPH_3$	87	250
XXIYв	$Ph_3P=C(C\backslash)COCH=PPH_3$	91	300



Фрагменты ИК-спектров соединений XXУа (рис. 4) и XXУIа (рис. 5)

Действие избытка вторичного амина (диэтиламина, пиперидина) на фосфораны (ХУПа-в) уже при комнатной температуре приводит к замещению атома брома вторичной аминогруппой (с одновременным выделением бромгидрата вторичного амина).



а) R = COOCH₃, в) R = C≡

Аналогично реагируют с диэтиламином фосфораны (ХIУа, б), но ввиду меньшей активности атома хлора реакцию в этом случае необходимо проводить при нагревании. Данные о фосфоран-фосфониевых солях и аминофосфоранах приведены в таблице 3.

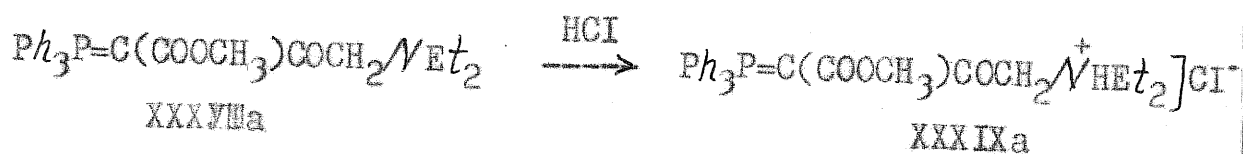
Содержащий аминогруппу фосфоран (XXУПа) при действии избытка

Таблица 3

Фосфоран-аммониевые соли и аминфосфораны

№ соединения	Соединение	Выход в %	Т. пл.
XXУа	$Ph_3P=C(COOSCH_3)COCH_2-N^+(C_2H_5)_3] Br^-$	73	204°
XXУб	$Ph_3P=C(COOC_2H_5)COCH_2-N^+(C_2H_5)_3] Br^-$	63	189
XXУIа	$Ph_3P=C(COOSCH_3)COCH_2-N^+(C_5H_5)] Br^-$	82	206
XXУIб	$Ph_3P=C(COOC_2H_5)COCH_2-N^+(C_5H_5)] Br^-$	90	186-187
XXIXа	$Ph_3P=C(COOSCH_3)COCH_2-N^+(H)(C_2H_5)_2] Cl^-$	78	194
XXУIIа	$Ph_3P=C(COOSCH_3)COCH_2-N^+(C_5H_{10})]$	81	160-162
XXУIIб	$Ph_3P=C(CN)COCH_2-N^+(C_5H_{10})]$	80	162-164
XXУIIIа	$Ph_3P=C(COOSCH_3)COCH_2-N(C_2H_5)_2]$	76	100-101
XXXУIIIб	$Ph_3P=C(COOC_2H_5)COCH_2-N(C_2H_5)_2]$	73	102

хлористого водорода присоединяет молекулу HCl. Очевидно, молекула HCl присоединяется к аминогруппе с образованием аммониевой соли (XXXIXа) (таблица 3), так как фосфораны, содержащие при илльном углероде две электроноакцепторные группы, не присоединяют галогеноводородов с образованием фосфониевых солей.



Следует отметить, что фосфораны, содержащие в молекулах амин- или четвертичную аммониевую группу, в литературе не были описаны.

III. РЕАКЦИЯ АРОИЛМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАНОВ (АМТФ) С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

1. О-ацилированные фосфониевые соли

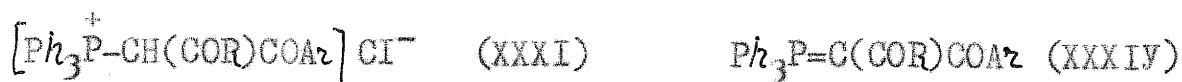
Как видно из приведенного в начале этой главы литературного обзора, фосфораны реагируют с хлорангидридами кислот с присоединением ацильного остатка к илидному углероду; реакция сопровождается переилидированием (см. схему реакции на стр. 49). В этой реакции были испытаны фосфораны $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$, содержащие в молекуле различные заместители ($\text{R} = \text{Alk}, \text{A}_2, \text{C/V}, \text{COOAlk}$), т.е. практически все известные типы этих соединений за исключением ацилфосфоранов. В описанных случаях, в том числе и изученной нами реакции карб-алкокси- и цианметилентрифенилфосфоранов с галогенангидридами галогенуксусных кислот (раздел I этой главы), наблюдалось С-ацилирование фосфоранов.

Но, как оказалось, именно в случае не испытанных ранее в этой реакции ацилфосфоранов типа $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOR}$ (XXX) взаимодействие с хлорангидридами кислот происходит более сложным образом, причем направление реакции зависит от условий ее проведения.

Мы систематически изучили реакции ароилметилентрифенилфосфоранов (АМТФ) (XXX, $\text{R} = \text{A}_2$) с рядом хлорангидридов кислот, включая представители алифатических (уксусной и пропионовой, моно- и трихлоруксусной) и ароматических (бензойной и п-нитробензойной) кислот.

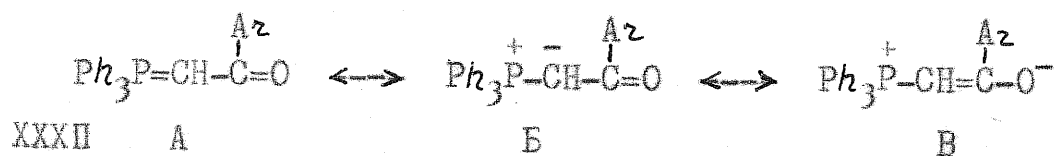
Большинство из названных хлорангидридов (за исключением бензоилхлорида) реагирует с АМТФ уже при комнатной температуре, причем особенно активны в этой реакции хлорангидриды алифатических кислот. При смешении реагентов в неполярном растворителе, например

бензоле, легко происходит образование солеобразных бесцветных осадков. Первоначально мы предположили, что это С-ацилированные фосфониевые соли (XXXI), аналогичные соединениям (У) (стр. 49). Однако непонятным было, почему эти соли не вступают в реакцию переилидирования со второй молекулой исходного фосфорана. Далее оказалось, что при действии на эти соли растворов щелочей образуются не ожидаемые С-ацилированные фосфораны (XXXIV), соответствующие солям (XXXI), а исходные АМГФ и соли карбоновых кислот, хлорангидриды которых брали в реакцию.



Эти факты заставили предположить, что в данном случае образуются фосфониевые соли, ацилированные не по углероду, а по кислородному атому, на который, очевидно, переносится реакционный центр с илдного атома углерода.

Такой ход реакции не является неожиданным, он определяется строением ацилфосфоранов. В то время как в алкилиденфосфоранах некоторый отрицательный заряд находится на α -углероде, в стабильных фосфоранах с электроноакцепторными группами этот заряд в значительной степени делокализован, смещаясь в случае ацилфосфоранов на карбонильный кислород. В связи с этим строение АМГФ отвечает резонансу структур (А), (Б) и (В):



Сильное смещение полосы карбонильного поглощения в ИК-спектрах фосфоранов этого типа в длинноволновую область, отмеченное рядом

спектры. В частности, интенсивные полосы поглощения в области 1750-1770 см^{-1} свидетельствует о наличии в исследуемых соединениях виниловой сложноэфирной группировки ($\nu_{\text{C=O}}$ в $=\text{C}-\text{O}-\text{COR}$, /II9, стр. 55/). Причем в солях (XXXIIIд, ж) эта полоса смещена примерно на 20 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с солями (XXXIIIб, в). Здесь сказывается влияние связанного с карбонильной группой сензольного цикла.

Таблица 4

О-ацилированные фосфонийхлориды $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}(\text{OCOR})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}']\text{Cl}^-$ (XXXIII)

XXXIII а-ж	R	R'	Выход в %	ИК-спектры <i>см⁻¹</i>		Найдено % Cl	Формула	Вычислено % Cl
				$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$			
а	CH_3	H	87			7.73, 7.85	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{P}$	7.73
б	CH_3	Bz	98	1770	1666 1605	6.64, 6.71	$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{BzClO}_2\text{P}$	6.59
в	CH_3	Cl	90	1770	1664 1603	7.16, 7.28	$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$	7.18
г	CH_3	CH_3	90			7.47, 7.51	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{P}$	7.50
д	C_6H_5	H	86	1747	1658 1600	6.78, 6.71	$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{P}$	6.81
е	C_6H_5	Cl	93			6.42, 6.31	$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{P}$	6.38
ж	C_6H_5	CH_3	98	1750	1670 1605	6.56, 6.40	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{ClO}_2\text{P}$	6.62

Полосы поглощения при 1660-1670 см^{-1} подтверждают существование в данных соединениях $\text{C}=\text{C}$ -связи. На рис.6 в качестве примера приведен фрагмент ИК-спектра одной из полученных О-ацилированных фосфониевых солей.

Таким образом, можно считать установленным, что взаимодействие ацилфосфоранов с хлорангидридами кислот при комнатной тем-

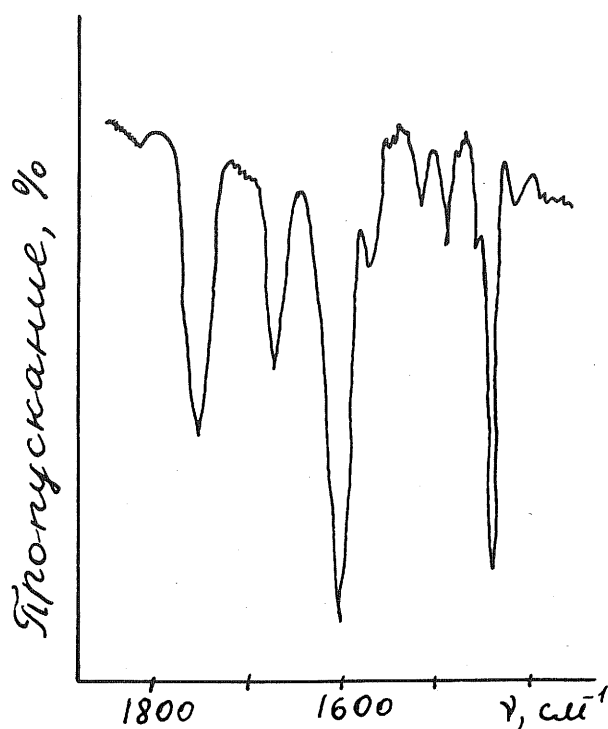


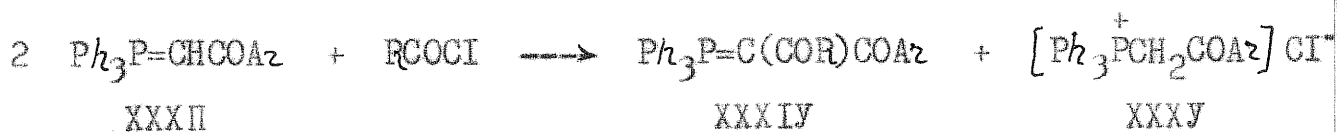
Рис. 6. Фрагмент ИК-спектра соли (XXXIIIж)

температуре или более низкой ведет к образованию O-ацилированных фосфониевых солей.

2. C-ацилирование АМТФ

При повышенной температуре АМТФ и хлорангидриды кислот реагируют по-иному. Уже в первой нашей работе [120], посвященной этому вопросу, реакцию между некоторыми АМТФ и п-нитробензоилхлоридом, медленно протекающую на холоду, мы для ускорения провели при нагревании (в кипящем бензоле). При этих условиях были получены не O-ацилированные соли, а продукты, формально соответствующие реакции переэлидирования, а именно: C-ацилированные фосфораны (XXXIV) и фосфониевые соли (XXXV) исходных фосфоранов. Таким образом оказалось, что п-нитробензоилхлорид при повышенной темпе-

ратуре ацилирует фосфораны по илльному углероду.



В дальнейшем при изучении этого вопроса выяснилось, что и другие хлорангидриды кислот, образующие на холоду О-ацилированные соли, при нагревании дают С-ацилипроизводные. Возникал вопрос: чем объяснить разные направления этой реакции на холоду и при нагревании?

Мы предположили, что и при повышенной температуре электрофильная атака карбонильного углерода хлорангидрида также направлена на кислородный атом ацилфосфорана с первоначальным образованием О-ацилированной фосфониевой соли (XXXIII). Последняя в этих условиях далее реагирует с избытком фосфорана (XXXII, A₂ помечен штрихом для наглядности), являясь ацилирующим средством типа сложного эфира^{*)}. При этом, очевидно, образуются соединение (XXXVI) и катион (XXXVII). Промежуточное соединение (XXXVI) превращается с отщеплением аниона хлора в исходный фосфоран (XXXII). Катион (XXXVII) присоединяет Cl⁻, образуя фосфониевую соль (XXXVIII). Но фосфонийхлорид (XXXVIII) вследствие влияния двух ацильных групп является более сильной кислотой, чем соль (XXXU), соответствующая исходному фосфорану (XXXII). Поэтому сразу же после образования соль (XXXVIII)

^{*)} в литературе имеются сведения /14, 61, 121/ о возможности ацилирования обычными сложными эфирами фосфоранов, относящихся, правда, к высокореакционноспособным илдам первой группы.

Таблица 5 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8
д	CH_2Cl	CH_3	51	140 ^{*)}	Cl 7.28, 7.41	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{P}$	7.53
е	CH_2Cl	CH_3O	66	150 ^{*)}	Cl 6.77, 7.55	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClO}_3\text{P}$	7.28
ж	CH_2Cl	Cl	55	210 ^{*)}	Cl 14.3, 14.6	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}$	14.4
з	CCl_3	H	69	170 ^{*)}	Cl 20.7, 20.6	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{P}$	20.2
и	CCl_3	CH_3	69	158 ^{*)}	Cl 20.1, 20.4	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{P}$	19.7
к	CCl_3	CH_3O	72	174 ^{*)}	Cl 19.4, 19.6	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{P}$	19.1
л	CCl_3	Cl	80	160 ^{*)}	Cl 25.7, 26.0	$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{P}$	25.3
м	C_6H_5	H	51	187-8 ^{***)}	P 6.44, 6.58	$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$	6.40
н	C_6H_5	CH_3	60	172-3	P 6.05, 5.94	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$	6.22
о	C_6H_5	CH_3O	63	182-3	P 5.96, 5.71	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$	6.02
п	C_6H_5	Cl	23	166-7	P 6.21, 6.39 Cl 6.52, 6.37	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{P}$	5.97 6.83
р	$\text{O}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4$	H	95	170-1 ^{*)}	N 2.42, 2.49	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{P}$	2.65
с	$\text{O}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	90	170-1 ^{*)}	N 2.48, 2.44	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{P}$	2.58
т	$\text{O}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4$	Cl	96	165-6 ^{*)}	N 2.31, 2.17	$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{ClNO}_4\text{P}$	2.48
у	$\text{O}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4$	NO_2	90	100 ^{*)}	N 4.54, 4.67	$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$	4.89
ф	$\text{O}_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4$	****)	89	165 ^{*)}	N 2.88, 2.75 S 5.81, 5.63	$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{PS}$	2.62 5.97

*) вещества плавятся с разложением;

) т.пл. 193-195° /68/; *) т.пл. 191-192° /68/;

****) $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$ -п ?

Что касается бензоилхлорида, то он на холоду с АМТФ не реагирует, но образует О-бензоилированные соли (XXXIIIд-ж) при нагревании с эквимолекулярными количествами АМТФ в бензоле или CCl_4 . При более продолжительном нагревании и присутствии избытка фосфорана (2 эквивалента на I эквивалент бензоилхлорида) также образуются С-ацилированные фосфораны (XXXIVм-п).

Полученные соединения (XXXIVа-ф) содержат в молекулах по две карбонильные группы. Соответствующие этим группам полосы в ИК-спектрах (см. рис. 8-10) в значительной степени смещены в низкочастотную область, что вообще характерно для ацилфосфоранов /10-15/ (см. также стр. 55).

Что касается химических свойств соединений (XXXIVа-ф), то наличие двух карбонильных групп сильно снижает нуклеофильность связанного с ними илидного углерода, что неизбежно приводит к уменьшению реакционной способности фосфоранов. Действительно, фосфораны (XXXIVа-ф) оказались довольно инертными, не вступали в реакцию Виттига при кипячении в бензоле с бензойным и п-нитробензойным альдегидом. Таким образом, эти соединения можно отнести к третьей группе фосфоранов по классификации Л.А. Яновской /6/.

Все же соединения типа (XXXIV) могут быть использованы в органическом синтезе, например, для получения α -, β -ацетиленкетонов. Как показали Триппет и Уолкер /28/, фосфораны, содержащие карбонильные группы в β -положении к атому фосфора, при пиролизе подвергаются так называемой внутримолекулярной реакции Виттига, в результате которой выделяется окись трифенилфосфина и получают производные ацетилена.

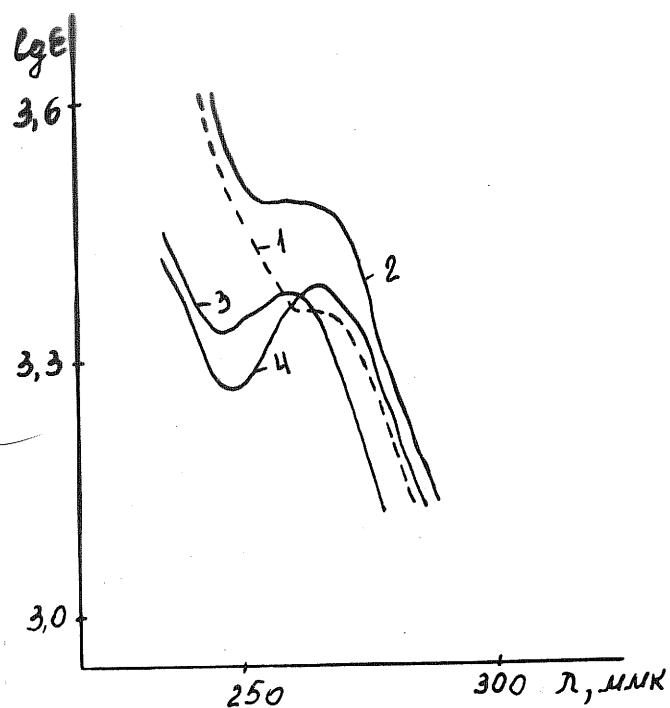
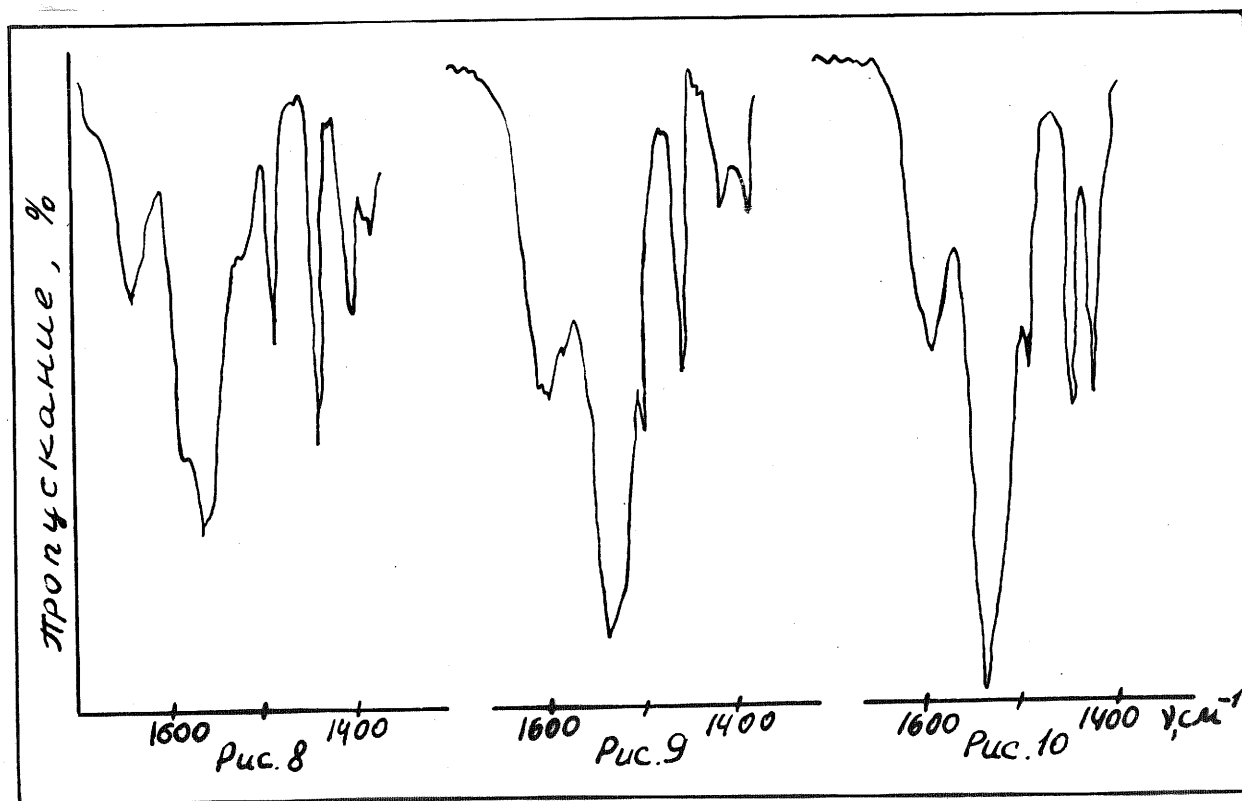
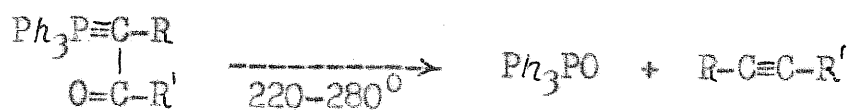


Рис.7. УФ-спектры соединений XXXIUp (1), XXXIUc (2), XXXIUм (3), XXXIU (4)



Фрагменты ИК-спектров фосфоранов XXXIUл (рис.8), XXXXIUп (рис.9), XXXIUф (рис.10)



Позже эта реакция была с успехом распространена на другие β -кетопосфороны с целью синтеза ацетиленовых производных с функциональными группами: сложных эфиров ($\text{R} = \text{COOAr}$) /55, II5/, нитрилов ($\text{R} = \text{C}\equiv\text{N}$) /55, II5/, кетонов ($\text{R} = \text{COR}^2$) /68/.

Следует отметить, что факт О-ацилирования фосфоранов впервые отмечен в работе Гуча и Триппета /55/. Эти исследователи указывают, что β -кетопосфороны образуют с ароматическими хлорангидридами О-ацилированные соли, но с алифатическими дают только хлоргидраты исходных фосфоранов. Куда же девается остаток RCO- из хлорангидрида, авторами не выяснено. Не приведены также экспериментальные условия, в которых получены эти результаты.

Наши исследования показали, что химизм этих реакций более сложен. Во-первых, хлорангидриды алифатических кислот также образуют О-ацилированные соли (на холоду) и, во-вторых, как алифатические, так и ароматические хлорангидриды в соответствующих условиях образуют также и продукты С-ацилирования.

Уже после завершения части наших исследований по этому вопросу /120/ появилась работа Шопарда с сотр. /68/, в которой описано образование О-ацилированных солей некоторыми фосфоранами с хлористым ацетилом. Случай образования О-ацилированной соли также с хлористым ацетилом описан Ник.А.Несмеяновым, В.М.Новиковым и О.А.Реутовым /103, 122/. Интересно, что аддукты β -кетопосфоронов с сулемой при последующей их обработке хлорангидридами кислот

также дают ацилированные по кислороду фосфониевые соли /103, 122/.

Об образовании продуктов С-ацилирования β -кетопосфоранами в реакции с хлорангидридами кислот в литературе до настоящего времени данных не было. Однако вывод Хадсона /123/, что в реакции с ацилфосфоранами "хлорангидриды кислот приводят во всех случаях... к О-ацилированным продуктам" сделан преждевременно без достаточного экспериментального материала и, таким образом, оказался ошибочным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

І. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБАЛКОКСИ- И ЦИАНМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛ- ФОСФОРАНОВ С ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ ГАЛОГЕНУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Реакции проводили в безводном бензоле при комнатной температуре или с охлаждением (в зависимости от природы галогенангидрида) путем постепенного прибавления галогенангидрида к раствору фосфорана в соотношении 1:2. Выпадающие при этом с количественными выходами фосфониевые соли (ХУа-в) и (ХУШа-в) отфильтровывали, промыли бензолом, сушили и использовали в дальнейшем для получения исходных фосфоранов.

Из фильтратов удаляли растворитель, остающаяся масса легко кристаллизовалась, ее промывали небольшим количеством 30%-ного водного спирта, хорошо растирая вещество со спиртом, в результате получали бесцветные сравнительно чистые фосфораны (ХІУ, ХУП, ХХа-в). Для аналитических целей их очищали кристаллизацией из метилового или этилового спирта, иногда несколько разбавленных водой. Выходы рассчитывались на взятый галогенангидрид и приведены в таблице І (стр.53). Температуры плавления определялись в капилляре. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в растворе хлороформа.

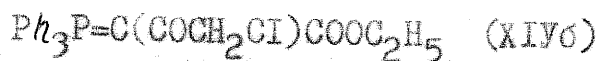
Карбометокси-хлорацетил-метилентрифенилфосфоран



К раствору 5 г карбометоксиметилентрифенилфосфорана (XIa)

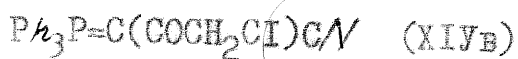
в 70 мл безводного бензола при перемешивании постепенно добавили раствор 0.85 г хлорангидрида монохлоруксусной кислоты в 15 мл бензола. Сразу же выпадал кристаллический осадок хлористого карб-метоксиметилтрифенилфосфония (XVa), который отделили, промыли бен-золом и высушили на воздухе (выход 2.5 г). Из фильтрата и про-мывных жидкостей бензол отогнали. Полученный твердый остаток растерли с 6-7 мл 60%-ного спирта и отфильтровали 2.8 г (XIVa).
Найдено %: Cl 8.64, 8.60. $C_{23}H_{20}ClO_3P$. Вычислено %: Cl 8.63
P 7.88, 8.04 P 7.54

Карбоэтокси- α -хлорацетилметилентрифенилфосфоран



получали аналогично предыдущему из 3.8 г фосфорана (XIb) и 0.56 г хлористого хлорацетила. Выделено 1.9 г соли (XIVb). Остаток после упаривания фильтрата промыли 4 мл 80%-ного спирта и получили 1.9 г (90%) фосфорана (XIVb). Из небольшого количества спирта кристаллизуется в виде бесцветных параллелепипедов. Т.пл. 136°. Найдено %: Cl 8.34, 8.63. $C_{24}H_{22}ClO_3P$. Вычислено %: Cl 8.34
P 7.42, 7.78 P 7.32

Циан- α -хлорацетилметилентрифенилфосфоран

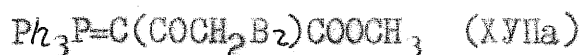


получали аналогично из 2 г цианметилентрифенилфосфорана (XIc) и 0.38 г хлористого хлорацетила. При этом выделено 1 г соли (XIVc)

и I г (90%) фосфорана (XIУв). Т.пл. 185-186° (из спирта).

Найдено %: Cl 8.99, 9.46. $C_{22}H_{17}Cl/OP$. Вычислено %: Cl 9.39
N 4.07, 3.90 N 3.71

Карбометокси- α -бромацетилметилентрифенилфосфоран



К охлажденному до 8-10° раствору 10.7 г фосфорана (XIа) в 150 мл бензола при перемешивании в течение 20 мин. добавили раствор 3 г бромангидрида монобромуксусной кислоты в 20 мл бензола. Смесь перемешивали еще 20 мин. и затем оставили на 1 час при комнатной температуре. Образовавшийся осадок бромистого карбометоксиметилтрифенилфосфония (XУПа) (6.3 г) отделили, промыли бензолом. Фильтрат и промывные жидкости упарили при комнатной температуре в токе воздуха. Твердый остаток обработали 15 мл 80%-ного спирта и отфильтровали. Получили 6.2 г (91%) фосфорана (XУПа) в виде прозрачных мелких кристаллов. Для аналитических целей его кристаллизовали из метанола. Вещество не имеет определенной точки плавления (см. стр. 53-54).

Найдено %: Br 17.0, 17.2. $C_{23}H_{20}BrO_3P$. Вычислено %: Br 17.5
P 7.04, 7.17 P 6.80

Карбоэтокси- α -бромацетилметилентрифенилфосфоран



получали аналогично фосфорану (XУПа) из 8.5 г фосфорана (XIб) и 2.5 г бромистого бромацетила. Соли (XУПб) выделено 6 г. Фильтрат упарили в токе воздуха, остаток промыли 8-10 мл 80%-ного спирта и получили 5.1 г (89%) вещества (XУПб) в виде белоснеж-

ных кристаллов. Для аналитических целей кристаллизовали из спирта при температуре бани 60-65°, избегая длительного нагревания. Красивые прозрачные призмочки, которые при нагревании плавилась около 140°, потом затвердевали и снова плавилась при температуре 196-198°.

Найдено %: Br 16.7, 16.5. C₂₄H₂₂BrO₃P. Вычислено %: Br 17.0
P 6.75, 6.93 P 6.61

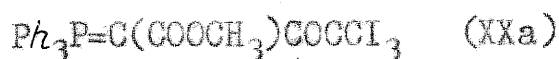
Циан-α-бромацетилметилентрифенилфосфоран



получен из 3 г фосфорана (XIb) и 1 г бромистого бромацетила. При этом выделено 2.2 г соли (XUШв). Фильтрат упарили при комнатной температуре, остаток промыли 3-4 мл 80%-ного спирта. Получено 1.6 г (75%) фосфорана (XUPb), который плавится с разложением при температуре 164° (из спирта).

Найдено %: Br 19.3, 19.4. C₂₂H₁₇BrN/OP. Вычислено %: Br 18.9
N 3.23, 3.80 N 3.23

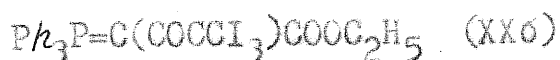
Карбометокси-α-трихлорацетилметилентрифенилфосфоран



получили аналогично веществу (XIYa) из 2 г фосфорана (XIa) и 0.55 г хлорангидрида трихлоруксусной кислоты. Выделено 1.1 г соли (XUa). Из фильтрата бензол отогнали и остаток промыли 4-5 мл 80%-ного спирта. Получено 1.2 г (83%) соединения (XXa), т.пл. 144-146° (из спирта).

Найдено %: Cl 22.4, 22.6. C₂₃H₁₈Cl₃O₃P. Вычислено %: Cl 22.2
P 6.92, 6.80 P 6.47

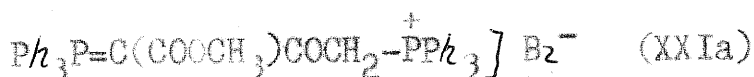
Карбоэтокси- α -трихлорацетилметилентрифенилфосфоран



получен аналогично веществу (XIУа) из 1.74 г фосфорана (XIб) и 0.45 г хлористого трихлорацетила. Соли (XУб) выделено 0.95 г, фосфорана (XXб) с температурой плавления 144-145° - 1.05 г. Найдено %: Cl 21.9, 22.2. $C_{24}H_{20}Cl_3O_3P$. Вычислено %: Cl 21.6
P 6.53, 6.65 P 6.29

ФОСФОРАН-ФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ И БИС-ФОСФОРАНЫ

α -Карбометокси- β -кето- γ -трифенилфосфонийбромид-пропилиден - трифенилфосфоран



Раствор 1 г фосфорана (XУIа) и 0.6 г трифенилфосфина в 25 мл безводного бензола оставили на 60 часов при комнатной температуре. При этом медленно выкристаллизовывается бесцветный осадок, который отфильтровали, промыли бензолом и сушили на воздухе. Получено 1.5 г (95%) довольно чистого бромида (XXIa), который перекристаллизовывается из смеси ацетона и эфира. При нагревании в капилляре вещество разлагается выше 190°.

Найдено %: Br_2^- 11.3, 11.5. $C_{41}H_{35}Br_2O_3P$. Вычислено %: Br_2^- 11.1

α -Циан- β -кето- γ -трифенилфосфонийбромид-пропилиден-
трифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{COCN}_2\text{-P}^+\text{Ph}_3\text{] Br}^-$ (XXIV) и

α -циан- β -кето- γ -трифенилфосфониййодид-пропилидентрифенил-
фосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{COCN}_2\text{-P}^+\text{Ph}_3\text{] I}^-$ (XXV)

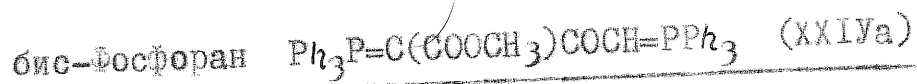
Выдерживали при комнатной температуре в течение 2 суток раствор 1.05 г вещества (XIV) и 0.7 г трифенилфосфина в 100 мл бензола. При этом выпало 1.3 г (80%) бромида (XXIV), который не удалось очистить кристаллизацией ввиду его склонности выделяться в маслообразном виде. Вещество переводили в более легко кристаллизирующийся иодид (XXV). Для этого к раствору 0.5 г (XXIV) в 10 мл спирта добавили раствор 0.2 г KI в 5 мл воды и по каплям добавляли воду до устойчивого помутнения. Через несколько часов выпавший осадок отфильтровали и кристаллизовали из смеси спирта и этилацетата. При нагревании в капилляре иодид (XXV) плавится при 220° с разложением.

Найдено %: I⁻ 17.1, 16.8. C₄₀H₃₂I/OP₂. Вычислено %: I⁻ 17.3
 N 1.90, 1.95 N 1.91

α -Карбометокси- β -кето- γ -трифенилфосфонийхлорид-пропили-
дентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{COCN}_2\text{-P}^+\text{Ph}_3\text{] Cl}^-$ (XXIIIa)

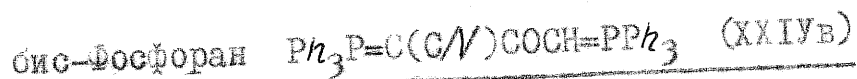
Нагревали с обратным холодильником без доступа влаги воздуха раствор 1.1 г (XIVa) и 0.7 г трифенилфосфина в 40 мл бензола 30 часов. Образующийся при этом осадок отделили, промыли бензолом и высушили на воздухе. Получили 1.5 г (83%) фосфоран-фосфониевой соли (XXIIIa) в виде бесцветных кристаллов. Т.пл. 220° с

разложением (литературные данные /118/ : температура плавления 220-222°).



К раствору 1 г фосфоран-фосфониевой соли (XXIa) (или эквивалентному количеству вещества (XXIIIa) в 15 мл спирта добавляли 2%-ный раствор едкого натра до появления щелочной реакции по фенолфталеину. Выпавший осадок отделяли, промывали водой, сушили и очищали пересаживанием петролейным эфиром из этилацетата. При нагревании в капилляре вещество постепенно разлагается выше 200°. При очень быстром нагревании плавится около 250° (литературные данные т.пл. 247-249° /48/).

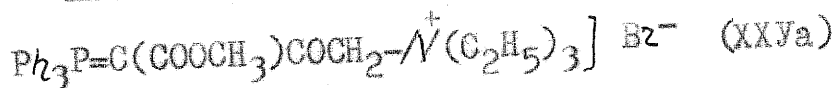
Найдено %: P 10.3, 10.1. $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено %: P 9.73



получали аналогично бис-фосфорану (XXIVa) из соли (XXIVb) и очищали пересаживанием из хлороформа петролейным эфиром. Плавится с разложением около 300°.

Найдено %: V 2.20, 2.23. $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{VO}_2\text{P}_2$. Вычислено %: V 2.32
P 10.6, 10.7 P 10.3

2-Карбметокси-β-кето-γ-триэтиламмонийбромид-про-
пилидентрифенилфосфоран



Растворяли 1 г фосфорана (XVb) в 30 мл бензола, добавляли

0.5 мл триэтиламина и оставляли на 3 суток при комнатной температуре. Выпавший бесцветный осадок отфильтровали, промыли бензолом и получили 0.9 г вещества (XXVa) с т.пл. 204° (из ацетона/эфира), умеренно растворимого в воде.

Найдено %: N 2.69, 2.48. $C_{29}H_{35}BrVO_3P$. Вычислено %: N 2.52
Br 14.7, 14.6 Br 14.4

α -Карбоэтокси- β -кето- γ -триэтиламмонийбромид-пропилиден-трифенилфосфоран $Ph_3P=C(COOC_2H_5)C(=O)CH_2-N^+(C_2H_5)_3] Br^-$ (XXVb)

Раствор 2 г фосфорана (XVb) и 1 мл триэтиламина в 25 мл бензола кипятили с обратным холодильником 2 часа. Раствор постепенно становился мутным и на дне колбочки образовалось прозрачное масло. Растворитель слили, а остаток промыли бензолом. Оставшееся масло растворили в ацетоне (10 мл) и осторожно добавляли эфир до начала кристаллизации. Если при этом вещество начало выделяться в маслообразном виде, его растворяли при нагревании и добавляли по каплям эфир. В холодильнике медленно образуется крупнокристаллический осадок (1.1 г, 63%), плавящийся при 189° со вспучиванием.

Найдено %: Br 14.4, 14.3. $C_{30}H_{37}BrVO_3P$. Вычислено %: Br 14.0
N 2.66, 2.79 N 2.46

α -Карбометокси- β -кето- γ -пиридинийбромид-пропилиден-трифенилфосфоран $Ph_3P=C(COOCN_3)C(=O)CH_2-N^+C_5H_5] Br^-$ (XXVIa)

Раствор 1 г фосфорана (XVIa) и 0.2 г пиридина в 20 мл бензола выдерживали при комнатной температуре 3 суток. Выделивши-

еся бесцветные кристаллы отфильтровали, промыли бензолом и высушили. Получено 0.95 г (82%) вещества (XXV Ia), кристаллизующегося из смеси дихлорэтан/эфир. Т.пл. 206° с разл.

Найдено %: Br 15.2, 15.4. $C_{28}H_{25}Br_2/O_3P$. Вычислено %: Br 15.0
N 2.56, 2.36 N 2.62

α -Карбоэтокси- β -кето- γ -пиридинийбромид-пропилиден-трифенилфосфоран $Ph_3P=C(COOC_2H_5)C(=O)CH_2-CH(C_5H_5)Br^-$ (XXVIb)

Раствор 0.9 г фосфорана (XV Ib) и 0.18 г пиридина в 20 мл бензола кипятили с обратным холодильником 1.5 часа. Выпавший белый осадок отфильтровали, промыли бензолом и сушили на воздухе. Получено 0.95 г (90%) соли (XXVIb), хорошо растворимой в спирте и умеренно в воде. Т.пл. $186-187^{\circ}$ (из смеси ацетон/эфир).

Найдено %: Br 14.5, 14.4. $C_{29}H_{27}Br_2/O_3P$. Вычислено %: Br 14.6
N 2.30, 2.48 N 2.56

α -Карбометокси- β -кето- γ -пиперидинийгидрохлорид-пропилидентрифенилфосфоран $Ph_3P=C(COOC_2H_5)C(=O)CH_2-CH(C_5H_{10})Cl$ (XXIXa)

0.32 г аминофосфорана (XXV Ia) (см. ниже) растворили в 3 мл ацетона и в раствор пропустили ток сухого HCl до насыщения. Смесь оставили на сутки в холодильнике, причем образуются крупные прозрачные кристаллы. Добавление к маточному раствору нескольких капель эфира дает дополнительные количества вещества. Выход 78%, т.пл. $194-195^{\circ}$ с разл.

Найдено %: Cl 7.30, 7.41. $C_{28}H_{33}Cl/O_3P$. Вычислено %: Cl 7.12
N 2.83, 3.00 N 2.81

α -Карбометокси- β -кето- γ -пиперидил-пропилиден-
трифенилфосфоран $Ph_3P=C(COOCN_3)COCN_2-N/C_5H_{10}$ (XXУПа)

Растворяли 1 г фосфорана (ХУПа) в 30 мл безводного бензола, добавляли 0.8 мл пиперидина и перемешивали 3 часа при комнатной температуре. Выпавший гидробромид пиперидина (0.34 г) отфильтровывали. Фильтрат упарили. Остаток кристаллизовали из смеси толуол/петролейный эфир. Т.пл. 160-162°.

Найдено %: N 3.14, 3.03. $C_{28}H_{30}N_3O_3P$. Вычислено %: N 3.05
P 7.02, 7.13 P 6.75

α -Циан- β -кето- γ -пиперидил-пропилидентрифенил-
фосфоран $Ph_3P=C(CN)COCN_2-N/C_5H_{10}$ (XXУПв)

Получали аналогично аминофосфорану (XXУПа) из 0.6 г фосфорана (ХУПв) и 0.4 мл пиперидина в 50 мл бензола. Выделено 0.21 г гидробромида пиперидина. Остаток после упаривания фильтрата кристаллизовали из водного спирта. Получили 0.5 г аминофосфорана (XXУПв) с т.пл. 162-164°.

Найдено %: N 6.47, 6.52. $C_{27}H_{27}N_2OP$. Вычислено %: N 6.57
P 7.48, 7.06 P 7.27

α -Карбометокси- β -кето- γ -диэтиламинопропилидентри-
фенилфосфоран $Ph_3P=C(COOCN_3)COCN_2-N(C_2H_5)_2$ (XXУПа)

1.8 г фосфорана (XIУа) и 1.2 мл диэтиламина в 30 мл бензола нагревали с обратным холодильником в течение 10 часов. От-

Фильтровали выпавший хлоргидрат диэтиламина (0.3 г), фильтрат упарили. Остаток кристаллизовали из смеси эфир/петролейный эфир. Получено 1.5 г (76%) бесцветных кристаллов (XXVШа) с т.пл. 100-101°. Найдено %: N 3.04, 2.87. $C_{27}H_{30}VO_3P$. Вычислено %: N 3.13
P 6.73, 6.59 P 6.94

α-Карбоэтокси-β-кето-γ-диэтиламино-пропилидентрифенил-
фосфоран $Ph_3P=C(COOC_2H_5)COCN_2-N(C_2H_5)_2$ (XXVШб)

Получали аналогично предыдущему из 1.3 г фосфорана (XIVб) и 1 мл диэтиламина в 20 мл бензола. Выделено 0.3 г диэтиламмонийгидрохлорида. Остаток после упаривания фильтрата кристаллизовали из эфира. Дополнительное количество аминфосфорана (XXVШб) получили из фильтрата осаждением петролейным эфиром. Выход 73%. Т. пл. 102°.

Найдено %: N 2.67, 2.96. $C_{28}H_{32}VO_3P$. Вычислено %: N 3.04
P 6.98, 7.11 P 6.70

II. РЕАКЦИИ АМТФ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

Реакция АМТФ с хлористым ацетилом на холоду (синтез

β-арил-β-ацетат-винилтрифенилфосфонийхлоридов



К раствору 0.012 моля соответствующего АМТФ в 20-30 мл безводного бензола при перемешивании без доступа влаги воздуха

прибавляли эквивалентное количество хлористого ацетила в 5-10 мл бензола. Сразу же выпадал белый осадок, который через 1 час отфильтровывали и промывали бензолом. Полученные хлориды (XXXIIIa-г) не поддаются перекристаллизации и не обладают четко выраженными температурами плавления (разлагаются при нагревании до 150-200°). ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в вазелиновом масле. Выходы и аналитические данные солей (XXXIIIa-г) приведены в таблице 4 (стр. 64).

Щелочной гидролиз хлоридов (XXXIIIa-г)

К раствору 2 г соли (XXXIIIa) или (XXXIIIb) в 20 мл 50%-ного водного спирта постепенно прибавляли 20 мл 2%-ного водного едкого натра. Сразу же появлялся осадок, который через 2 часа отфильтровывали и кристаллизовали из спирта. Получали вещества, которые были идентичными с исходными АМТФ /4г/.

Фильтрат упарили досуха, к остатку прибавили 2 объема спирта и 1 объем конц. серной кислоты. Смесь нагревали несколько минут с обратным холодильником и выливали в воду. При этом обнаружился характерный запах этилацетата, что указывает на присутствие уксусной кислоты в исследованном растворе.

Реакция АМТФ с хлорацетилхлоридом на холоду

Растворяли 0.005 моля АМТФ (XXXII, $Az = C_6H_5$, $p-ClC_6H_4$) в 30 мл бензола и прибавляли при перемешивании в течение 10 мин. 0.005 моля хлорангидрида монохлоруксусной кислоты в 10 мл бензола. При этом образовался бесцветный осадок. Через 10 минут сли-

вали жидкость с осадка, который быстро промывали сухим бензолом, отфильтровывали и сразу же растворяли в 10 мл спирта, не давая расплыться осадку на воздухе. К полученному спиртовому раствору добавляли 2%-ный NaOH до щелочной реакции по фенолфталеину. Выпадающие осадки исходных АМТФ отфильтровывали (выходы 80-85%). Фильтрат разбавляли двойным объемом воды, отфильтровывали образующийся небольшой осадок, фильтрат подкисляли соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку сушили сульфатом натрия, отгоняли эфир и в остатке идентифицировали монохлоруксусную кислоту (т.пл. 52°).

Реакция АМТФ с хлористым бензоилом в соотношении 1:1

(синтез β -арил- β -бензоат-винилтрифенилфосфонийхлоридов (ХХХШд-ж))



Кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа раствор 0.01 моля АМТФ с эквивалентным количеством бензоилхлорида в безводном бензоле или четыреххлористом углероде. После охлаждения реакционной смеси образовавшийся осадок отфильтровали, промыли чистым растворителем и сушили на воздухе. Выходы и аналитические данные соединений (ХХХШд-ж) приведены в таблице 4 (стр. 64).

Гидролиз солей (ХХХШд-ж)

К раствору соответствующей соли (ХХХШд-ж) в 20 мл 50%-ного водного спирта при перемешивании добавили 20 мл 10%-ного раствора соды и оставили смесь на 2 часа. Образовавшийся осадок отделили и кристаллизовали из спирта. Получили вещества, идентичные

с соответствующими исходными АМТФ /4I/. Фильтрат упаривали до объема 10-15 мл, фильтровали и подкисляли серной кислотой. Выпавшие при этом осадки во всех случаях были идентифицированы как бензойная кислота.

Реакция АМТФ с хлористым ацетилом при нагревании
(синтез α -ацетил- α -ароил-метилентрифенилфосфоранов)



В течение 2 часов к кипящему раствору 5 ммолей АМТФ в 30 мл бензола медленно прибавляли раствор 2.5 ммолей ацетилхлорида в 10 мл бензола. Появившийся при этом осадок соли (XXXV) после охлаждения отфильтровывали и промыли бензолом. Промывные жидкости соединяли с фильтратом и бензол отогнали. Остатки кристаллизовали из спирта или этилацетата. Выходы, константы и аналитические данные полученных соединений (XXXIVa, б) указаны в таблице 5 (стр. 68-69).

В случае АМТФ с $Ar = C_6H_5$ и $p-C_6H_4$ также получены соответствующие фосфонийхлориды типа (XXXV), но из фильтрата выделены не ацилированные, а исходные АМТФ.

Аналогично проводили реакцию АМТФ с хлористым пропионоилем. При этом только в случае АМТФ с $Ar = p-CH_3OC_6H_4$ получен С-ацилированный фосфоран (XXXIVв).

Реакция АМТФ с хлорангидридами моно- и трихлор-
уксусной кислот при нагревании (синтез фосфоранов $Ph_3P=C(COR)COAr$)

Нагревали раствор 5 ммолей АМТФ в 25-30 мл бензола до 55-60° (температура бани) и при хорошем перемешивании добавляли в течение 30 мин. бензольный раствор 2.5 ммолей хлорангидрида. Смесь

охлаждали до комнатной температуры, осадки солей солей типа (XXXV) отфильтровывали и промывали бензолом (выходы количественные). Фильтрат и промывные жидкости соединяли и растворитель упаривали в токе воздуха при комнатной температуре. Твердые или маслообразные остатки растирали с 5–10 мл спирта (масло при этом закристаллизовывалось) и фильтровали. Полученные фосфораны (XXXIV) (таблица 5 на стр. 68–69) кристаллизовали из этилацетата. Добавлением к маточному раствору петролейного эфира получали дополнительные количества веществ (XXXIVг-л). Фосфораны (XXXIVг-л) при нагревании разлагаются ниже температуры плавления, которая к тому же сильно зависит от скорости нагревания (см. таблицу 5).

Реакция АМТФ с бензоилхлоридом в соотношении 2:1

(синтез фосфоранов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{COA}_2$ (XXXIVм-п))

В кипящий раствор 5 ммолей АМТФ в 25–30 мл бензола очень медленно, в течение 2–3 часов прибавляли бензольный раствор 2.5 ммолей хлорангидрида. После прибавления всего хлорангидрида смесь кипятили еще 1–2 часа, охлаждали до комнатной температуры, выпавшую соль (XXXV) отфильтровывали и промыли бензолом. Из фильтрата бензол отогнали, остаток кристаллизовали из этилацетата или спирта и получали бензоилированные фосфораны (XXXIVм-п) (таблица 5 на стр. 68–69).

Реакция АМТФ с п-нитробензоилхлоридом при нагревании

(синтез фосфоранов $P/h_3P=C(COC_6H_4/VO_2-p)COA_2$ (XXXIур-ф))

К кипящему раствору АМТФ в 40 мл бензола прибавили в течение 20 минут раствор 0.01 моля п-нитробензоилхлорида в 20 мл бензола. Сразу же появлялся осадок соли (XXXУ). Смесь кипятили еще 10 минут и после охлаждения до комнатной температуры осадок отделяли и промывали бензолом. Бензольный раствор и промывные жидкости упарили. Твердые остатки кристаллизовали из спирта или этилацетата. Фосфораны (XXXIур-ф) (таблица 5) - кристаллические вещества яркожелтого цвета, трудно растворимые в большинстве обычных растворителей (кроме бензола и хлороформа), плавятся с разложением.

Взаимодействие β -бензоат- β -фенилвинилтрифенил-
фосфонийхлорида (XXXIIIд) с бензоил- и п-хлорбензоилметилентри-
фенилфосфоранами

Кипятили 6 ммолей хлорида (XXXIIIд) и 5 ммолей соответствующего АМТФ в смеси 40 мл бензола и 10 мл хлороформа в течение 4-5 дней. Затем растворители отгоняли до половинного объема и, после охлаждения до комнатной температуры, осадок отфильтровали и промыли бензолом. После отгонки растворителей из объединенных фильтрата и промывных жидкостей твердый остаток кристаллизовали из этилацетата или спирта. В результате получили 1.7 г фосфорана (XXXIум) и 1.4 г (55%) фосфорана (XXXIуп). Пробы смешения образцов этих соединений с фосфоранами (XXXIум, п) соответственно, полученными непосредственно из АМТФ и хлорангидридов, депрессии т. пл. не давали.

Глава третья

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА, БУРАНА И ТИОБЕНА ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА

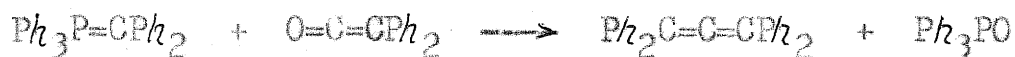
I. РЕАКЦИЯ ВИТТИГА СО СТАБИЛЬНЫМИ ФОСФОРАНАМИ

Как следует из общего литературного обзора (глава первая), фосфораны способны реагировать со многими типами соединений. Однако наиболее важным их химическим свойством является, несомненно, взаимодействие с карбонильными соединениями - реакция Виттига. Эта реакция оказалась удобным методом синтеза непредельных соединений и благодаря именно реакции Виттига началось интенсивное изучение фосфоранов и в других направлениях.

Первый пример взаимодействия фосфорана с карбонильным соединением был описан Штаудингером и Мейером еще в 1919 г. /2/:



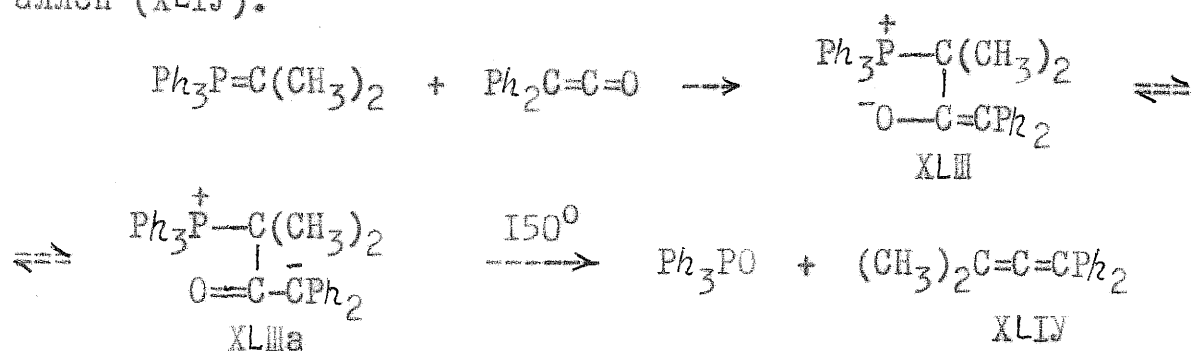
Сотрудник Штаудингера Люшер /124/ получил тетрафенилаллен нагреванием в бензоле при 140° под давлением дифенилметилеифосфорана с дифенилкетеном



Однако дальнейшего развития реакция в то время не получила, что отчасти объясняется трудной доступностью исходных реагентов - фосфоранов, которые тогда получали малопродуктивным методом (через фосфазины).

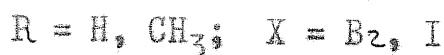
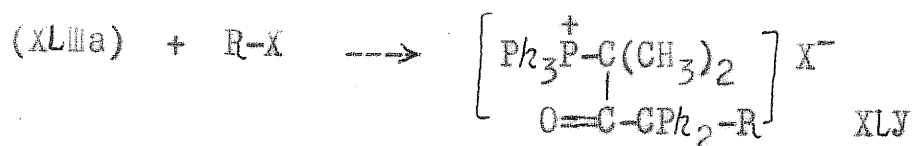
Часто, особенно для реакционноспособных фосфоранов первой группы, образование бетаина (стадия а) происходит очень легко уже при комнатной или более низкой температуре. Разложение же его на олефин и окись трифенилфосфина (стадия б) осуществляется значительно труднее и требует более высокой температуры. Это обусловлено в основном присутствием солей лития, которые стабилизируют бетаин, образуя с ним аддукты /29/.

В некоторых случаях промежуточно образующиеся аддукты - бетаины типа (XLI) были выделены и охарактеризованы /121, 125/. Особенно устойчивым оказался бетаин (XLIII), образующийся из пропилиденфосфорана и дифенилкетена. Его выделяли в свободном виде и кристаллизовали из спирта (т.пл. 139-140°) /125/. При нагревании до 140° в высоком вакууме бетаин (XLIII) дает нормальные продукты реакции Виттига - окись трифенилфосфина и замещенный аллен (XLIY).

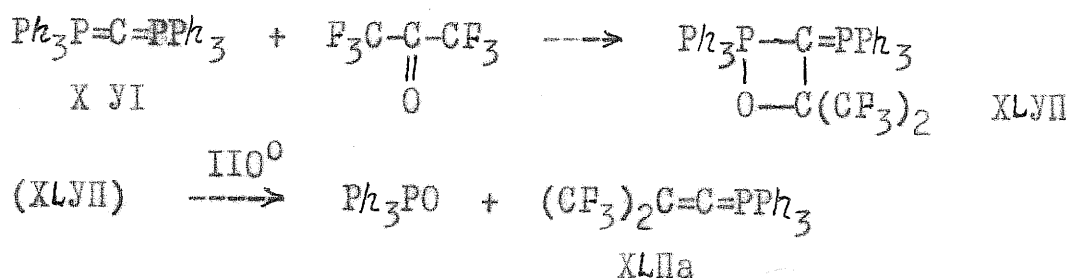


Устойчивость промежуточного продукта (XLIII) следует, очевидно, объяснить значительным участием структуры (XLIIIa) с отрицательным зарядом на углеродном атоме. Связанные с этим углеродом две фенильные группы стабилизируют структуру (XLIIIa). Подтверждением этому служат реакции бетаина с иодистым метилом и бромистым водородом: эти реагенты присоединяются по углеродному атому в соот-

ветствии со структурой (XLIIIa).



Недавно было получено первое циклическое промежуточное соединение реакции Виттига. Было показано /126/, что образующийся из бис-фосфорана (XLYI) и гексафторацетона стабильный аддукт (XLYII) содержит четырехчленный цикл.



Аддукт плавится при 157-158° и при длительном нагревании выше 110° в инертных растворителях дает соответствующие продукты реакции Виттига (XLIIa).

В случае стабильных фосфоранов ни бетаина типа (XLI), ни промежуточного циклического соединения (типа XLII или XLYII) выделить не удалось. Прибавление HBz к реакционной смеси стабильного фосфорана и альдегида приводило только к исходным и конечным продуктам реакции Виттига /127/. Этот факт, а также результаты кинетических исследований /13, 38, 128, 129/ показывают, что в этих случаях нуклеофильная атака илидом на карбонильное соединение с образованием бетаина является самой медленной, определяющей скорость реакции стадией, за которой идут быстрые стадии заключения четырехчленного цикла и распада его на конечные про-

Действительно, проведенные многочисленные исследования /9, 38, 127, 128/ показали, что электроноакцепторные заместители в молекуле альдегида, увеличивая электрофильность карбонильного углерода, повышают скорость реакции Виттига, электронодонорные - замедляют. Альдегиды с ярко выраженными электронодонорными заместителями близ реакционного центра вообще не вступают в эту реакцию или реагируют с трудом /131, 132/. Наоборот, введение сильной электроноакцепторной группы NO_2 в молекулу альдегида настолько увеличивает его реакционную способность, что реакция фосфоранов с п-нитробензальдегидом уже не отвечает второму порядку /38/.

Заместители, находящиеся в молекуле фосфорана, влияют на скорость реакции Виттига в направлении, противоположном тому, которое они вызывают, находясь в карбонильной компоненте. Электронодонорные заместители при илидном углероде увеличивают отрицательный заряд последнего, что делает молекулу фосфорана более реакционноспособной. Изучение кинетики реакции ряда фосфоранов, содержащих заместители при илидном углероде, с бензальдегидом показало, что скорость реакции логарифмически возрастает с увеличением основности фосфорана /129/.

В том же направлении действуют и заместители при атоме фосфора в молекуле стабильного фосфорана /37, 38, 127, 128, 133, 134/, но их влияние должно быть несколько ослаблено из-за некопланарного расположения групп при тетраэдрическом атоме фосфора /30/. Так, замена фенильных групп при атоме фосфора на алкильные увеличивает скорость реакции и благоприятствует выходу оле-

фина /127, 128, 134, 135/. Бестман и Кратцер /37/ отмечают, что трициклогексилфосфораны $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}=\text{CHR}$, где R - электроноакцепторные группы, образуют олефины с большими выходами, чем их трифенилфосфиновые аналоги. Электронодонорные алкильные группы, увеличивая вклад илидной структуры в основное состояние молекулы, делают ее более реакционноспособной на первой стадии реакции /136/. Поскольку эта стадия самая медленная и определяет скорость реакции Виттига, то факторы, облегчающие образование бетаина, увеличивают общую скорость реакции. Таким фактором является, в частности, наличие электронодонорных групп при атоме фосфора.

С другой стороны, эти же факторы затрудняют образование четырехчленного цикла и дальнейший его распад на окись трифенилфосфина и олефин /35, 37/. Поэтому в тех случаях, когда скорость реакции определяет вторая стадия, образование олефинов затрудняется. Это имеет место и в случае реакционноспособных фосфоранов первой группы.

Иногда при использовании реакции Виттига встречаются трудности с разделением неопределенного соединения и окиси трифенилфосфина. Эту трудность можно обойти, применяя илиды, содержащие в фосфиновой части молекулы специальные группы, например, аминогруппу /36/ или карбоксил /137/. Образующиеся в этих случаях окиси фосфинов типа $(\text{CH}_3)_2\text{N}/\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}$ /36/ или $\text{HOOC}/\text{C}_6\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{PO}$ /137/ легко отделить от других продуктов реакции при помощи раствора кислоты или щелочи соответственно.

3. Кислотный катализ и влияние растворителей

Было замечено /I38/, что реакция Виттига с тщательно очищенным бензальдегидом протекает медленнее. Можно было предположить, что содержащиеся в нем примеси (а это, в первую очередь, бензойная кислота) ускоряют реакцию. Действительно, специальные исследования /38, I38, I39/ показали, что бензойная кислота является катализатором реакции Виттига. Каталитическое действие возрастает с увеличением концентрации кислоты и достигает максимума при количестве ее, несколько меньшем стехиометрического /33/. В растворителях, способных к образованию водородных связей, катализ проявляется хуже (в хлороформе хуже, чем в бензоле) /I39/ и объясняется, очевидно, сольватацией переходного состояния /I23, стр. 270/. Более сильные и более слабые, чем бензойная, кислоты действуют хуже или совсем не обладают каталитическими свойствами /38/.

Полярность растворителя мало влияет на скорость реакции Виттига, но гидроксилсодержащие растворители увеличивают ее в несколько раз /38, I35, I40/, причем метанол влияет сильнее, чем трет-бутанол /38/.

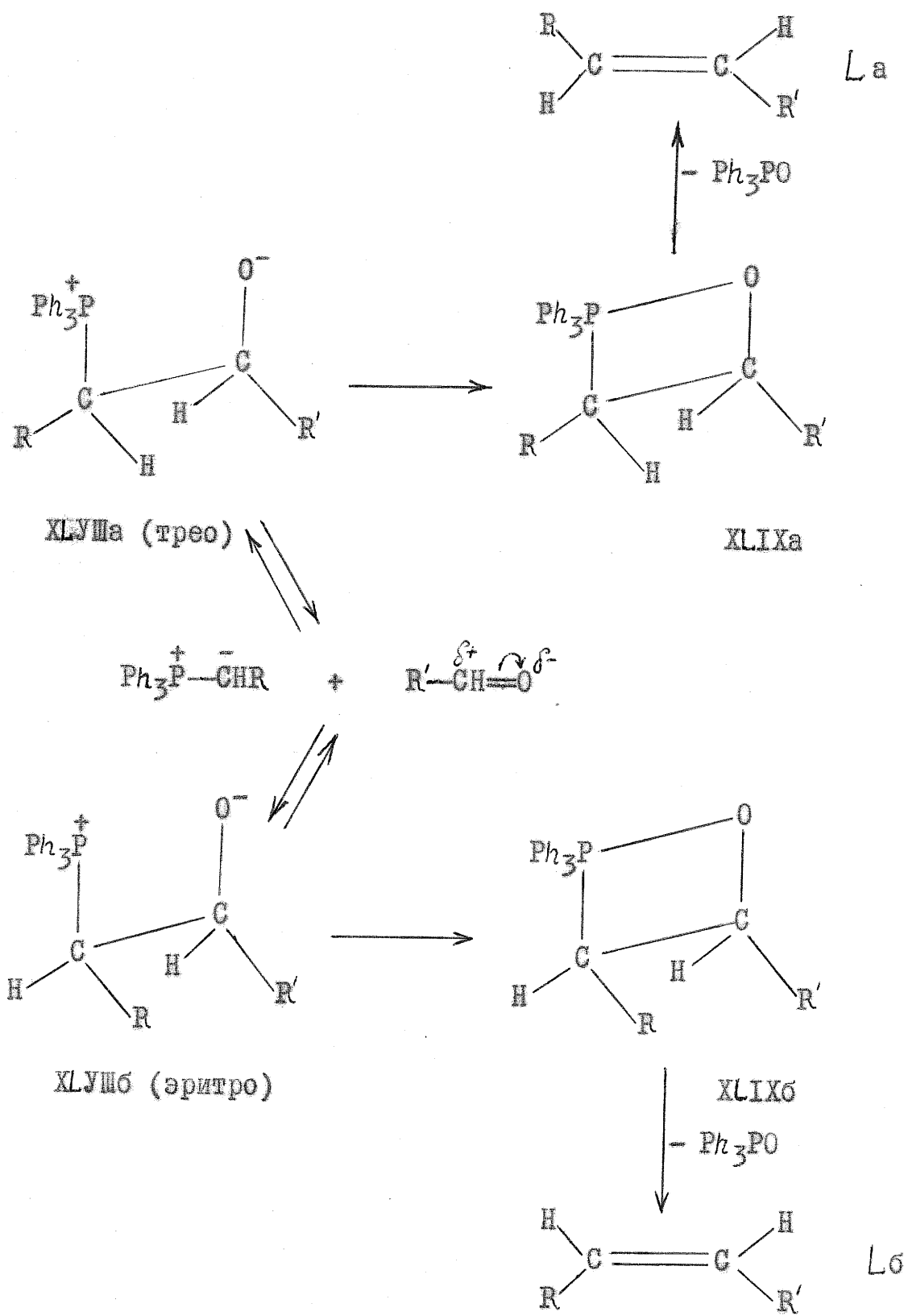
4. Стереохимия

Общеизвестно, что при использовании в реакции Виттига стабильных фосфоранов получают преимущественно или исключительно транс-олефины. Это легко объяснить, исходя из механизма реакции. Бетаины, образующиеся при нуклеофильной /I28, I38/ атаке фосфо-

раном углерода карбонильной группы, могут иметь либо трео- (XLYIIIa) либо эритро- (XLYIIIб) конфигурации (см. схему на стр.99). Большая или меньшая устойчивость этих бетаинов определяет соотношение цис-транс-изомеров в продуктах реакции /I3I/.

Трео-бетаины (XLYIIIa), ведущие к транс-изомерам (La), стерически менее затрудненные, более выгодны энергетически, и, таким образом, должны образовываться легче /I28, I30, I3I/. Можно предположить, что они также легче будут переходить через четырехчленное циклическое состояние (XLIXa,б) в конечные продукты реакции /37, I28/, исходя из следующих соображений. При наличии резонансно-стабилизирующих групп в радикале R возможность перекрытия π -электронов этих групп с π -электронами образующейся двойной связи снижает энергию активации образования олефина. Однако такое перекрытие в переходном состоянии возможно только тогда, когда π -электронные функции остатка R лежат в одной плоскости с образующейся двойной связью /37/. Это также благоприятствует образованию транс-изомеров, поскольку такая конформация для эритро-бетаина (XLYIIIб) стерически более затрудненная, чем для (XLYIIIa) /I30/. Если учесть к тому же, что образование бетаинов является обратимым /35, I28-I30, I4I/ и эритро-бетаины ввиду больших стерических затруднений диссоциируют на исходные вещества быстрее, чем трео-бетаины, то установившееся равновесие эритро-бетаин \rightleftharpoons трео-бетаин все больше сдвигается в сторону последнего /37/ и, таким образом, приводит к преимущественному образованию транс-продуктов.

Факторы, затрудняющие переход бетаина в четырехчленный цикл



(XLIXa,б), увеличивают период существования бетаина, т.е. благоприятствуют установлению равновесия $(XLYIIIa) \rightleftharpoons (XLYIIIб)$. А поскольку „время работает“ на трео-бетаины, то такие факторы должны приводить к увеличению выхода транс-изомера (Lа). Подтверждением этому служит реакция Виттига с использованием триалкилфосфоранов. Замена фенильных групп при атоме фосфора на алкильные уменьшает положительный заряд на нем вследствие +I-эффекта алкильных групп. Притяжение в бетаине между фосфором и кислородом поэтому уменьшается и образование четырехчленного цикла затрудняется. Действительно, карботоксиметилентрифенилфосфоран $Ph_3P=CHCOOC_2H_5$ при взаимодействии с бензальдегидом образует ко-ричный эфир с соотношением цис-транс-изомеров 16:84. Замена фенильных групп на бутильные (фосфоран $(C_4H_9)_3P=CHCOOC_2H_5$) приводит к увеличению выхода транс-олефина до 95% /128/.

Температура реакции /135/, соли щелочных металлов /135, 140/ и полярность растворителя /140/ не влияют существенно на стереохимию реакции Виттига со стабильными фосфоранами, но протонные растворители увеличивают выход цис-изомера /140/. Например, при использовании метанола в качестве растворителя некоторые стабильные фосфораны образуют с хлорацетальдегидом продукты, содержащие до 30% цис-изомеров /140/.

В случае если между заместителями R и R' возможны электронные взаимодействия (притяжение), цис-изомер образуется в большем количестве и может преобладать над продуктом транс-строения /131, 142/.

Уменьшение стабильности фосфорана (увеличение реакционной

способности) ведет к повышению содержания цис-изомера. Наглядным примером служит синтез 4-нитро-4'-метоксистильбена (LIII) /I43/. Если исходить из стабильного п-нитробензилиденфосфорана и п-метоксибензальдегида, то получается олефин (LIII) только транс-строения (выход 89%). Более реакционноспособный п-метоксибензилидентрифенилфосфоран с п-нитробензальдегидом образует тот же замещенный стильбен (LIII), но со значительной долей цис-изомера (соотношение цис:транс = 48:52).

Вообще, высокореакционноспособные илidy первой группы ведут себя не столь стереоспецифично в реакции Виттига, причем на механизм и стереохимию реакции влияют не только заместители в молекулах фосфорана и карбонильного соединения, но и неорганические соли, особенно соли лития, основания и кислоты Льюиса, растворители и другие факторы. По этому вопросу имеются уже обширные исследования Л.Д.Бергельсона, М.М.Шемякина и сотрудников (см. обзоры /I44/, а также новые работы /I45, I46/), Шлёссера и Кристмана /29/ и других авторов /I41, I47, I48/, выясняющие влияние различных факторов на механизм и стереохимию этой сложной реакции и позволяющие в определенных условиях проводить стереонаправленные синтезы олефинов, исходя также из фосфоранов первой группы.

5. Реакции стабильных фосфоранов с кетонами

Кетоны не вступают в реакцию Виттига со стабильными фосфоранами в обычных условиях /I31/, но в специальных жестких условиях реакция все же может быть осуществлена /I31, I49/. Так, при нагревании карбалкоксифосфоранов с рядом кетонов (аце-

тон, ацетофенон, бензофенон, циклогексанон и др.) в запаянных трубках 24 часа при 100° или 10 часов при 170°, то соответствующие ненасыщенные эфиры получаются с выходом 40-60% /149/.

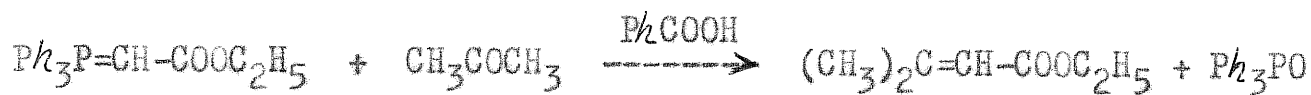


Если в молекуле кетона содержатся сильные электроноакцепторные атомы, то реакция протекает значительно легче /150-152/. Например, трифторметилкетоны взаимодействуют со стабильными фосфоранами даже при комнатной температуре /150, 152/



Выходы непредельных фторпроизводных при этом достигают 70-80%.

При каталитическом воздействии бензойной кислоты реакция фосфоранов с кетонами протекает значительно легче. Например, карбометоксиметиленфосфоран в присутствии бензойной кислоты дает в бензоле при 80° этиловый эфир β -метилкротоновой кислоты с выходом 94% /33/.



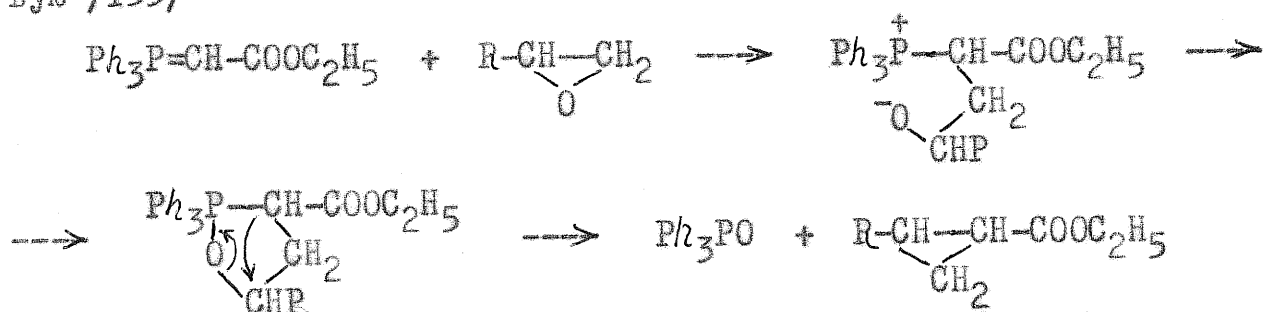
С метилэтилкетонем в аналогичных условиях выход ненасыщенного соединения 77%, с метилпропилкетонем - 73%, однако с увеличением радикалов в кетоне выходы продуктов уменьшаются.

6. Другие карбонильные соединения в реакции Виттига

Специаль и Биссинг /128/ использовали реакцию третичных фосфинов с окисями олефинов для доказательства обратимости образо-

вания бетаина в реакции Виттига.

Оказалось, что фосфораны также взаимодействуют с окисями олефинов, при этом эпоксидная группа превращается в циклопропановую /153/

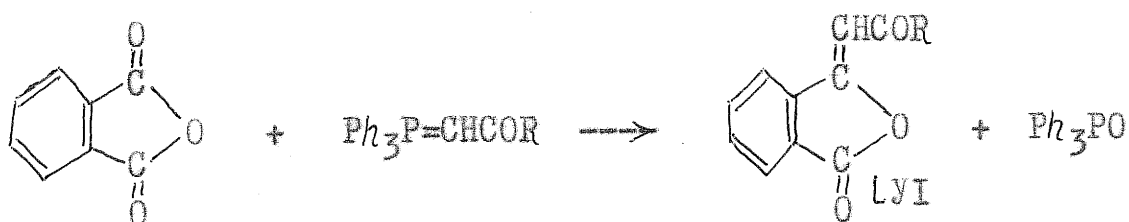


Следует отметить, что, если в молекуле присутствуют одновременно эпоксидная и альдегидная группы, то в реакцию с фосфораном вступает все же последняя, причем образуются функциональные замещенные α, β -непредельные окиси /154/.

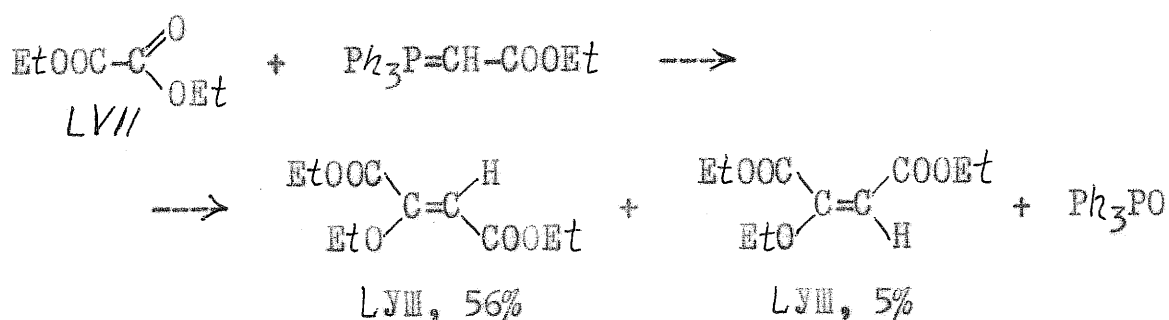


Реакционноспособные алкилиденфосфораны не дают при этом нормальных продуктов реакции Виттига (происходит осмоление)/154/.

Хотя ангидриды карбоновых кислот действуют на фосфораны в основном как ацилирующие средства /68, 155/, в некоторых случаях они все же вступают в реакцию Виттига по своим карбонильным группам. Так, фталевый ангидрид взаимодействует с ацилфосфоранами, образуя нормальные продукты реакции Виттига (LVI) цис- и транс-строения (соотношение цис-транс-изомеров зависит от радикала R) /156/.



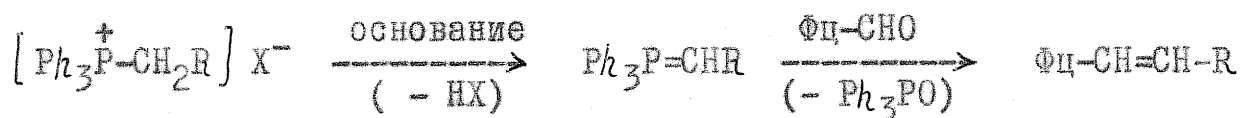
Сложные эфиры карбоновых кислот, содержащие в α -положении электроноакцепторные заместители, также могут взаимодействовать со стабильными фосфоранами по реакции Виттига. Таким электроноакцепторным заместителем может быть вторая сложноэфирная группа. Действительно, эфиры щавелевой кислоты (LVII) реагируют в ксилоле (150° , 3 часа) с карбэтоксифосфораном с образованием диэтилового эфира этоксифумаровой и этоксималеиновой кислоты в соотношении 92:8 /157/.



Если реакцию проводить в диоксане (80° , 5 часов), то транс- и цис-изомеры образуются в соотношении 80:20. Фосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{OEt})\text{COOEt}$ с эфиром (LVII) дает продукт только транс-строения - диэтиловый эфир диэтоксифумаровой кислоты /157/.

П. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ВИТТИГА ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

В литературе известны несколько примеров синтеза производных ферроцена по реакции Виттига. Причем, для этого есть две возможности: ферроценильный радикал может находиться либо в исходном фосфоране, либо в карбонильной компоненте. Дрефаль с сотр. /158/ получил ферроцениларилэтилены, исходя из ферроценилальдегида (Фц-CHO) по реакции:

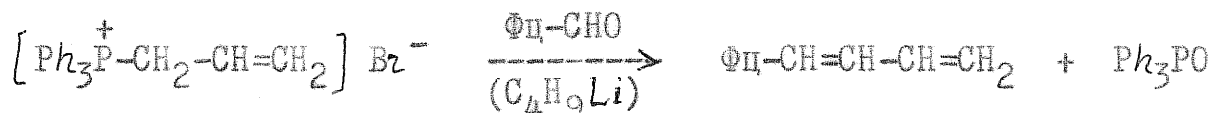


Авторы отмечают, что по второму пути, т.е. исходя из ферроценилсодержащих фосфоранов синтез этот невозможен ввиду недоступности галогенпроизводных ферроцена, необходимых для получения исходных фосфониевых солей. Однако другими авторами /114/ ферроценилсодержащие фосфониевые соли были получены из соответствующих триметиламмониевых солей и трифенилфосфина



Из этой фосфониевой соли и некоторых карбонильных соединений (бензальдегид, пропиаль, бензофенон) были получены по реакции Виттига соответствующие ненасыщенные соединения /114/.

Реакция аллилтрифенилфосфонийбромида с ферроценилальдегидом приводит к ферроценилбутадиену (выход 12%) /159/



Шлэгль и Эггер /51/ использовали оба эти метода для синтеза ферроцениларилполиенов.

Мы применили реакцию Виттига для получения ферроценовых аналогов халкона, а также эфиров и нитрила β -ферроценилакриловой кислоты.

I. β -Ферроцениларилвинилкетоны

До недавнего времени был известен только один представитель соединений этого типа, полученный методом конденсации ферроценилальдегида с ацетофеноном /160/. А.Н.Несмеянов с сотр. /161/ разработали новый метод получения α -, β -ненасыщенных кетонов ряда ферроцена - путем β -кетовинилирования /162/ ферроцениллития β -диметиламинвинилкетонами:

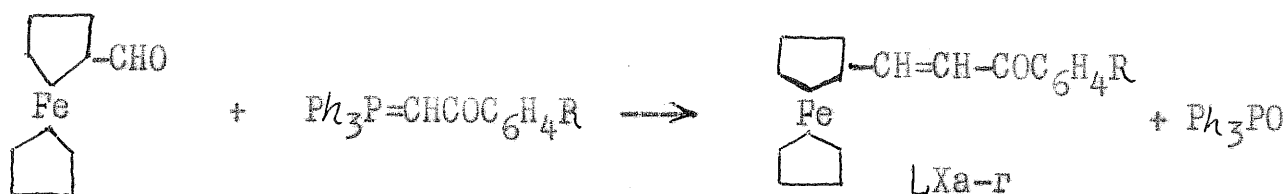


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$; Фц - ферроценильный радикал

В последнее время для синтеза непредельных соединений широко используется реакция Виттига. Для этой реакции имеется большой выбор исходных реагентов - фосфоранов (см. главу первую, раздел "Получение фосфоранов"), из которых могут быть получены α -, β -непредельные функциональные производные. В частности, на кафедре органической химии Черновицкого университета под руководством А.В.Домбровского ведутся работы по синтезу и исследованиям ароилметилентрифенилфосфоранов (АМТФ). Реакция последних

с альдегидами (с кетонами в обычных условиях эти фосфораны не реагируют) ведет к образованию β -арилвинилкетонов /41, 163, 164/. В продолжение этих работ нами исследовалась возможность применения реакции Виттига для синтеза α, β -непредельных функциональных производных ферроцена.

Как оказалось, реакция между ферроценилальдегидом и АМТФ происходит в кипящем бензоле и приводит к ферроценовым аналогам халкона - β -ферроцениларилвинилкетонам (LХа-г)



Полученные кетоны (LХа-г) - кристаллические вещества красного цвета, растворимы в бензоле и очищаются хроматографически на Al_2O_3 с последующей кристаллизацией из спирта. Строение их подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах халконов (LХа-г) содержатся интенсивные полосы поглощения в области $1650-1660 \text{ см}^{-1}$ и $1570-1620 \text{ см}^{-1}$, отвечающие карбонильной группе и двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи, находящихся в сопряжении друг с другом. Наличие полос поглощения средней или даже сильной интенсивности в области $985-990 \text{ см}^{-1}$ указывает на транс-расположение заместителей при двойной связи. Эти полосы отвечают неплоским деформационным колебаниям атомов водорода, находящихся в транс-положении, хотя и несколько сдвинуты от "нормального" расположения (965 см^{-1} , /II9, стр. 29/) в высокочастотную область. Этот сдвиг объясняется тем, что двойная связь находится в сопряжении с карбонильной группой. Кроме того, для

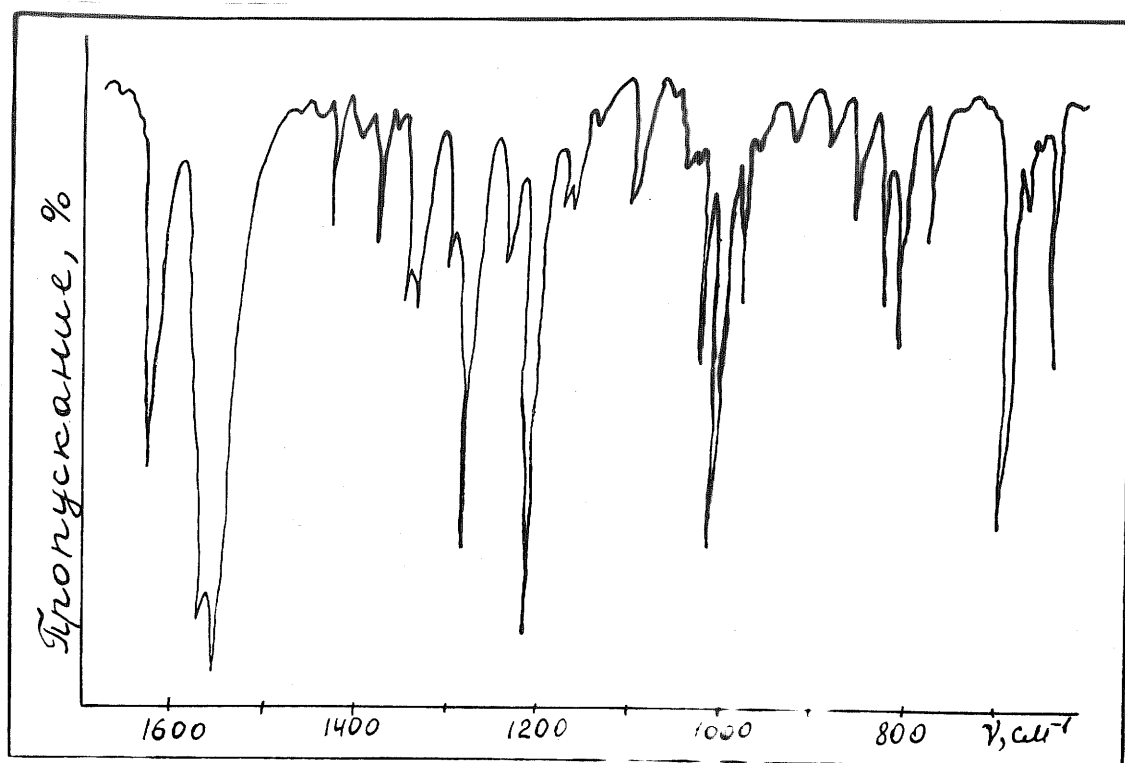


Рис. 11

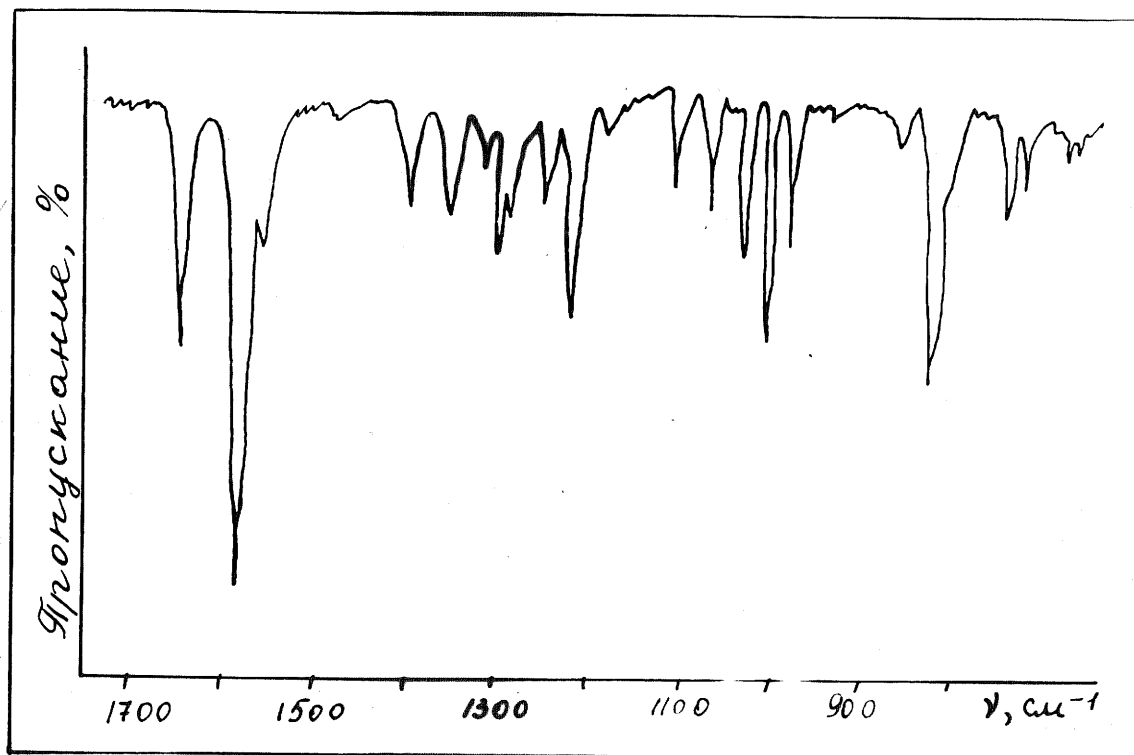
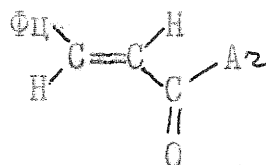


Рис. 12

ИК-спектры халконов (LХа, рис. II) и (LХг, рис. I2)

всех кетонов (LXa-г) интенсивность поглощения карбонильной группы значительно ниже интенсивности полосы C=C-связи. Это считается доказательством /119, стр. 51/ S-цис-конфигурации исследуемых соединений:



Выходы получающихся по этому методу α, β -непредельных β -ферроценилкетонов (таблица 6) небольшие и составляют 15-40% от теоретического, но это в среднем несколько выше, чем по реакции β -кетовинилирования /161, 162/. Кроме того, в последнем методе при действии на ферроцен бутиллития в молекуле ферроцена может произойти замещение литием двух атомов водорода. Получающийся ферроцениллитий с примесью дилитийпроизводного при обработке β -диметиламиновинилкетонам дает смесь моно- и дикетовинилированных ферроценов. Хотя этот побочный процесс может иметь самостоятельное значение для синтеза дикетовинилированных ферроценов, но осложняет выделение продуктов монозамещения.

Таким образом, из обсуждаемых двух методов синтеза β -ферроценилвинилкетонов предпочтение, очевидно, следует отдать реакции Виттига. Для этой же цели возможно применение метода PO-активированного слефинирования /165/:



Из всех известных до настоящего времени методов получения β -ферроценилвинилкетонов эта реакция дает наилучшие выходы продуктов.

2. Производные β -ферроценилакриловой кислоты

Нами проведена реакция между карбалкоксиметилентрифенилфосфоранами и ферроценилальдегидом, в результате которых получены эфиры β -ферроценилакриловой кислоты (LXIa,б)



а) $\text{R} = \text{CH}_3$, б) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

Как и в случае с АМТФ, эта реакция осуществляется в кипящем бензоле, но выходы продуктов в этом случае значительно лучше (72-73%). Повышение выходов объясняется большей реакционной способностью карбалкоксифосфоранов по сравнению с АМТФ. Реакция Виттига с последними требует более продолжительного нагревания, во время которого часть ферроценилальдегида и образующегося продукта разлагается.

В ИК-спектрах эфиров (LXIa,б) частоты карбониллов сложноэфирных групп смещены до 1710-1700 cm^{-1} , а частоты этиленовой связи проявляются при 1615 cm^{-1} (LXIa) и 1640 cm^{-1} (LXIб). Большее смещение в низкочастотную область $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ эфира (LXIa) объясняется тем, что спектр этого соединения снят в растворе хлороформа, а спектр вещества (LXIб) - в таблетках с KBr. Как и для кетонов (LXa-г), в ИК-спектрах полученных эфиров присутствуют и полосы неплоских деформационных колебаний H-атомов, находящихся в транс-положении при C=C-связи (934 и 933 cm^{-1}). Таким образом, все полученные нами непредельные производные ферроцена обладают транс-строением. Это находится в согласии с известным фактом, что при

Таблица 6

Производные ферроцена Фц-CH=CH-R

№	R	Выход в %	Т. пл.	ИК-спектры, см ⁻¹			Найдено % Fe	Формула	Вычислено % Fe
				$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}			
LXa	COOC ₆ H ₅	40	132-133°	1620	1570 1585	990	17.91, 18.07	C ₁₉ H ₁₆ FeO	17.7
LXб	COOC ₆ H ₄ CH ₃ -п	25	141-142	1660	1595 1618	985	17.36, 17.22	C ₂₀ H ₁₈ FeO	16.9
LXв	COOC ₆ H ₄ OCH ₃ -п	42	145-146				16.41, 16.54	C ₂₀ H ₁₈ FeO ₂	16.1
LXг	COOC ₆ H ₄ Bz-п	16	164-165	1658	1593	985	14.63, 14.31	C ₁₉ H ₁₅ Bz ₂ FeO	14.1
LXIa	COOCH ₃	78	102.5-103	1700	1615	964	20.28, 21.42	C ₁₄ H ₁₄ FeO ₂	20.7
LXIб	COOC ₂ H ₅	72	63.5-64	1710	1640	983	19.97, 20.23	C ₁₅ H ₁₆ FeO ₂	19.7
LXII	C/V	73	93-94	2175 ($\nu_{C \equiv N}$)	1590	994	23.78, 23.94	C ₁₃ H ₁₁ FeN	23.6

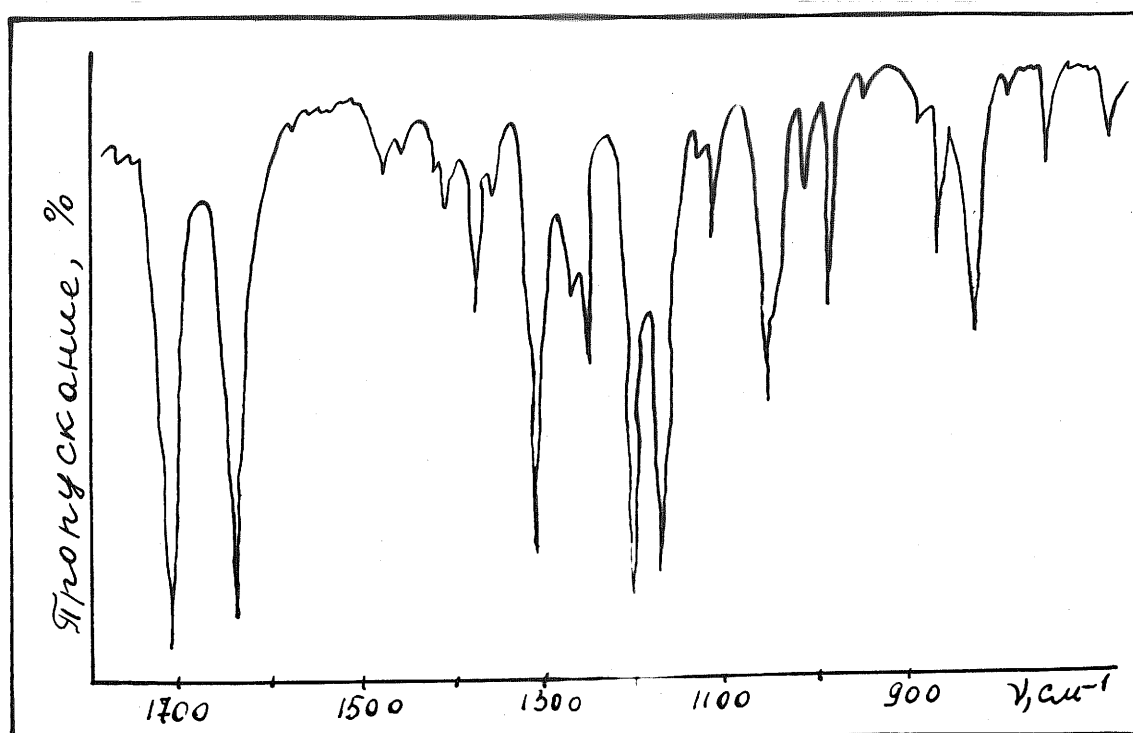


Рис. 13. ИК-спектр этилового эфира β -ферроценил-акриловой кислоты (LXI6)

реакции Виттига со стабильными фосфоранами получают преимущественно или исключительно продукты транс-строения [6, 127, 131].

Омыление полученных эфиров в щелочной среде дает β -ферроценил-акриловую кислоту



Нитрил этой кислоты мы получили по реакции Виттига из цианметилентрифенилфосфорана с выходом 73%.



Как и все остальные полученные здесь производные ферроцена, нитрил (LXII) представляет собой кристаллическое вещество красного

цвета. В ИК-спектре этого соединения частота нитрильной группы проявляется при 2175 см^{-1} , а частота $\text{C}=\text{C}$ -связи - при 1590 см^{-1} , т.е. смещение характеристических частот в длинноволновую область несколько больше, чем обычно в α,β -непредельных сопряженных системах (спектр снят в хлороформе).

III. ПОЛУЧЕНИЕ ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА ФУРАНОВЫХ И α -НИТРО-ТИОФЕНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА

В развитие работ по изучению реакций АМТФ мы испытали взаимодействие названных соединений с гетероциклическими альдегидами с целью синтеза α,β -непредельных кетонов ряда фурана и тиофена. Как отмечается рядом исследователей, подобные кетоны приобретают важное значение, так как многие из них весьма активны физиологически, в частности, проявляют бактерицидные и инсектицидные свойства, действуют на некоторые вирусы и простейшие /166-169/. В то же время токсичность их настолько мала, что вполне возможно их применение не только в качестве превосходных антисептиков для наружного употребления, но также для внутреннего приема при лечении ряда инфекционных заболеваний /166, стр. 4/.

В связи с этим разработан ряд методов синтеза α,β -непредельных кетонов подобного рода. Это, в первую очередь, метод конденсации типа кротоновой или Кляйзена /167-172/. В.Ф.Беляевым с сотр. описан способ получения тиофеновых аналогов халкона конденсацией хлорвинилкетонов и тиофена в присутствии четыреххлористого олова /173/.

Каждый из этих методов имеет свои преимущества, но также

ограничения и недостатки. Так, наиболее распространенный метод получения α, β -ненасыщенных кетонов - конденсация - ограничен в ряду фурана, ибо как исходные фурановые альдегиды, так и получаемые их производные неустойчивы к действию щелочных и кислотных агентов - катализаторов конденсации. Кроме того, при использовании кетонов типа $RCH_2-CO-CH_2R'$ конденсация возможна по обоим метиленовым группам, что затрудняет получение чистых продуктов.

К.К.Вентер, С.А.Гиллер и сотр. /167/ применили реакцию Виттига для синтеза α, β -непредельных и полиеновых соединений в ряду 5-нитрофурана с использованием ацетил- и карбоэтоксиметилен-трифенилфосфоранов и 5-нитрофурановых альдегидов типа $O_2N-\text{фур}-(CH=CH)_n-CHO$.

АМТФ, которые являются предметом нашего исследования, при взаимодействии с альдегидами дают α, β -непредельные кетоны /41, 42, 163, 164/.

С целью синтеза α, β -непредельных кетонов, содержащих фурановые и тиюфеновые циклы, мы использовали реакцию этих фосфоранов с гетероциклическими альдегидами - фурфуролом, фурилакroleином и 5-нитротиюфеновым альдегидом.

Как показали исследования, фурфурол и β -фурилакroleин при нагревании в бензоле реагируют с АМТФ обычным образом с образованием продуктов реакции Виттига

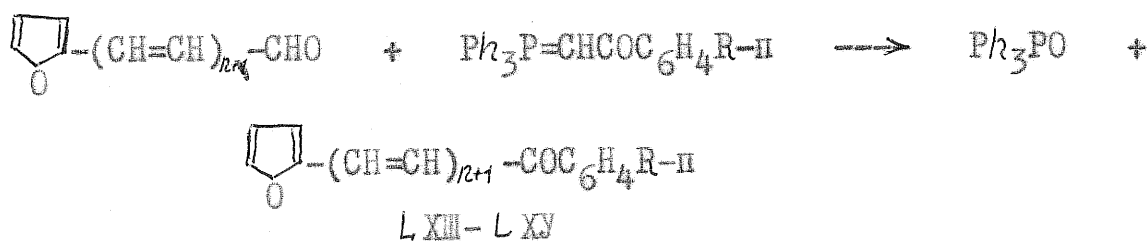


Таблица 7

2-Фурил- и (5-нитрофурил-2)-халконы R'-CH=CH-CO-C₆H₄R-II

Соединение	R'	R [*]	Выход		ИК-спектры, см ⁻¹		УФ-спектры		Найдено %	Формула	Вычислено %
			в %	Т. пл.	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	ν_{NO_2}	ν_{C-H}			
					(расшир.)		λ_{max} , μ	ϵ			
LXIII		Cl	80	75°					272 3.98 345 4.37	Cl I 15.6, 15.3 C ₁₃ H ₉ ClO ₂	15.3
LXIV		Bz	66	79					Bz 28.9, 29.3	C ₁₃ H ₉ BzO ₂	28.9
LXV		Bz	15	138-9					277 4.13 375 4.41	Bz 26.4, 26.7 C ₁₅ H ₁₁ BzO ₂	26.4
LXVIa		H	93	177-8*)	1665	1607	1342	980		N 5.29, 5.17 C ₁₃ H ₉ NO ₃ S	5.40
LXVIb		CH ₃	90	186-7	1666	1606	1344	980	294 3.99 370 4.30	N 5.02, 5.32 S 11.5, 11.3 C ₁₄ H ₁₁ NO ₃ S	5.13 11.7
LXVIIb		Bz	94	224-5	1667	1604	1348	985	294 4.10 370 4.34	N 4.10, 4.21 C ₁₃ H ₉ BzNO ₃ S	4.19
LXVIII		C ₆ H ₅	96	233-4	1663	1606	1342	982	276 4.20 370 4.41	N 4.25, 3.92 S 9.21, 9.17 C ₁₉ H ₁₃ NO ₃ S	4.19 9.58

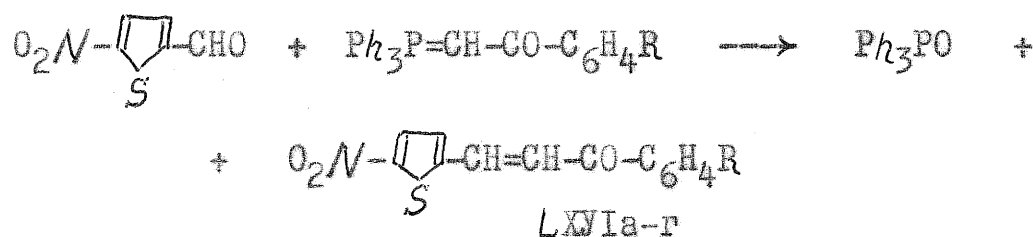
*) Т. пл. 181° / 168/.

Довольно много веществ с переносом 4-оксигруппы
и алкилированием. Брать на себя ррр
и обеспечить выходом формулы

При применении избытка фурфурола выходы соединений (LXII) и (LXIV) хорошие (80% и 66%), в случае же фурилакroleина наблюдается осмоление, что приводит к уменьшению выходов продуктов.

Продукты реакции очищались от окиси трифенилфосфина экстрагированием петролейным эфиром с последующей кристаллизацией из спирта. В УФ-спектрах соединений (LXIII) и (LXV) имеется по два максимума при 272 мкм и 345 мкм (LXIII) и 277 мкм и 375 мкм (LXV), таким образом, в спектре вещества (LXV) заметный bathochromic сдвиг по сравнению с веществом (LXIII), подтверждающий наличие более длинной цепи сопряжения.

Чрезвычайно активным по отношению к фосфоранам оказался 5-нитро-2-тиофеновый альдегид. Реакция между названным альдегидом и АМТФ идет уже при комнатной температуре.



Если смешать бензольные растворы этих реагентов, то уже через несколько минут начинается кристаллизация трудно растворимых в бензоле 5-нитротиофеновых халконов (LXVIa-г) (таблица 7). Продукты получаются практически чистыми, выходы почти количественные и превышают более, чем в два раза, выходы продуктов по методу конденсации 5-нитротиофенового альдегида с соответствующими замещенными ацетофенонами /168/. Вещества (LXVIa-г) окрашены в ярко-желтый цвет, большинство из них в литературе не описано.

В ИК-спектрах соединений (LXVIa-г) (см. таблицу 7 и рис. 14

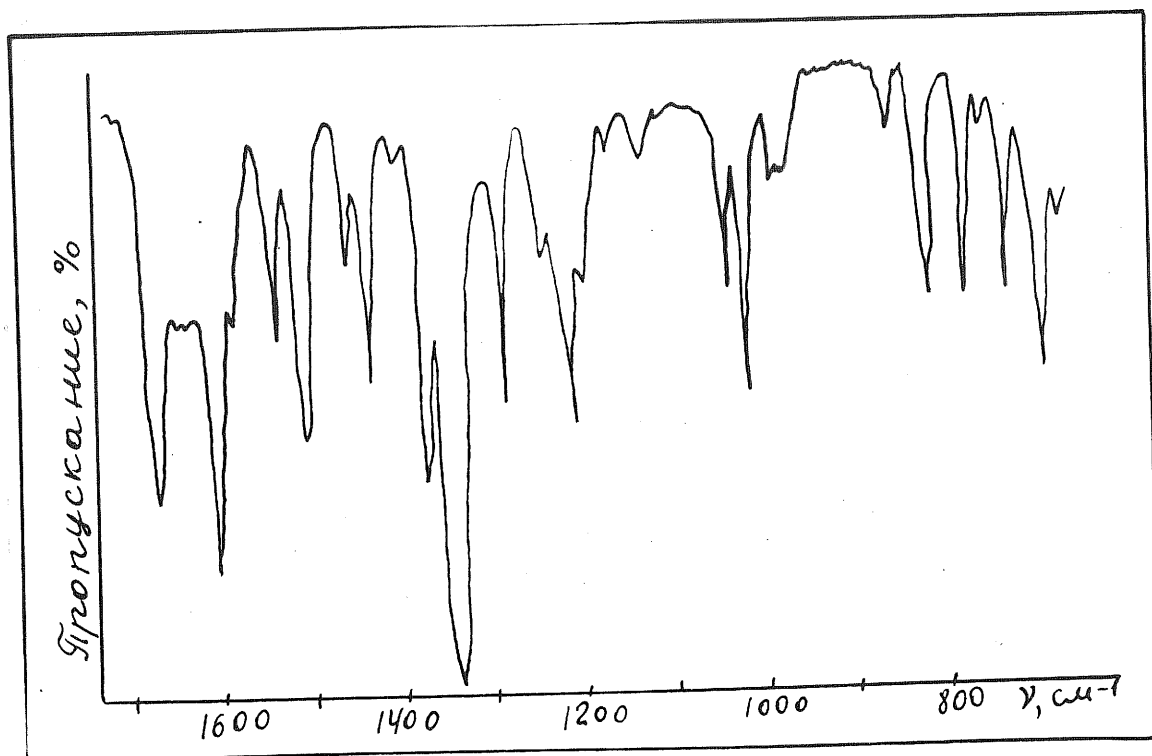


Рис. 14

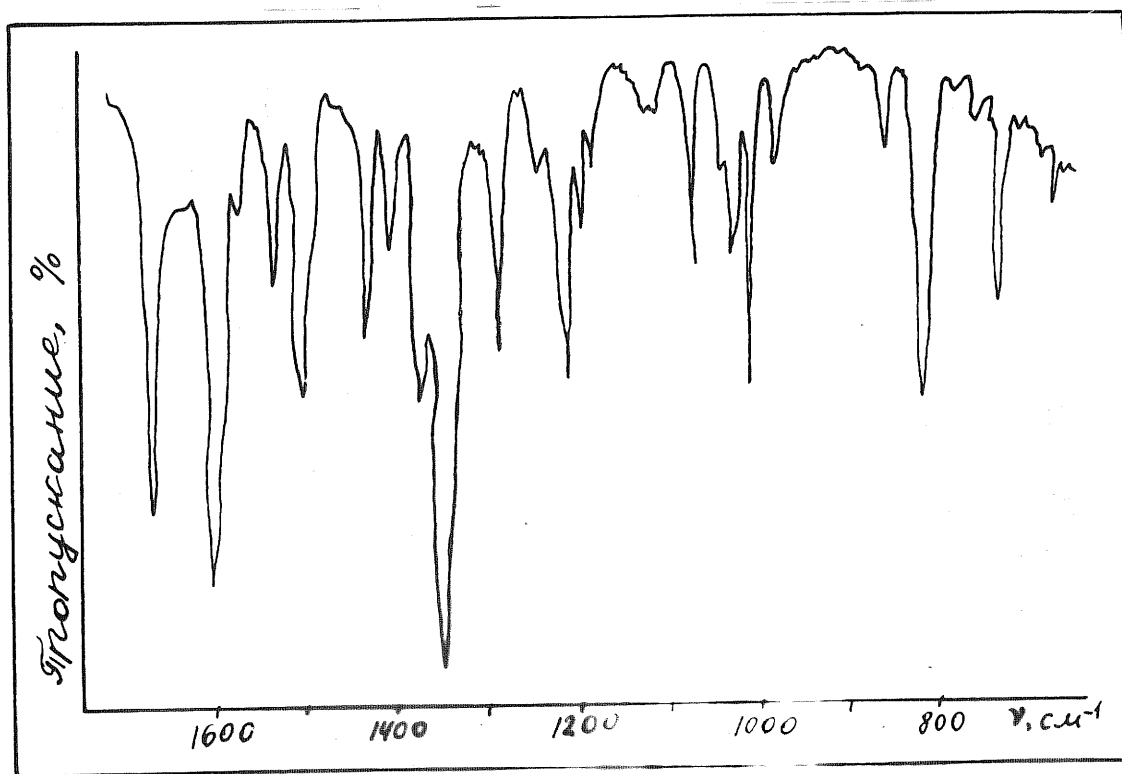


Рис. 15

ИК-спектры соединений (LXVIIa, рис. 14) и (LXVIIb, рис. 15)

и 15) содержатся характерные полосы поглощения двойной C=C-связи и карбонильной группы, находящихся в сопряжении. Полосы в области 980 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) указывают на транс-расположение заместителей при двойной связи. Последняя находится в S-цис-положении к карбонильной группе - подтверждением этому является меньшая интенсивность поглощения карбонильной группы по сравнению с поглощением двойной C=C-связи /119/. Из других характерных полос обращает внимание очень сильное поглощение в области $1342\text{--}1348\text{ см}^{-1}$ ^(самый интенсивный пик), отвечающее симметричным колебаниям NO_2 -группы. Следует отметить очень хорошее совпадение ИК-спектра соединения (LXUIa) с опубликованными ранее данными /174/.

Полученные здесь соединения могут представлять практический интерес, так как в литературе /166-169/ особенно подчеркивается физиологическая активность нитропроизводных фурана и тиафена, которые проявляют антибактериальные и фунгицидные свойства и имеют практическое применение в медицине и сельском хозяйстве.

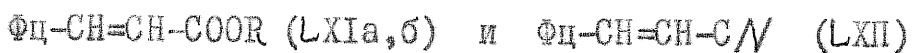
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I-Ферроценил-3-арил-пропен-I-оны



Нагревали с обратным холодильником в течение 15 часов 5 ммоль АМТФ и 6-7 ммоль формилферроцена в 20 мл безводного бензола. После охлаждения до комнатной температуры раствор пропускали через хроматографическую колонку с Al_2O_3 и элюировали бензолом. Растворитель отгоняли, остатки кристаллизовали из спирта. Выходы, аналитические и спектроскопические данные для соединений (LXa-r) приведены в таблице 6 (стр. III). ИК-спектры снимались на спектрофотометре UR-10 в таблетках с KBr , УФ-спектры - на спектрофотометре СФ-4 в диоксане. Количественное определение железа проводили по методике /175/.

Эфиры и нитрил β -Ферроценилакриловой кислоты



получали из соответствующих фосфоранов и ферроценилальдегида кипячением их эквимолекулярных количеств в бензоле в течение 6 часов. Реакционную смесь пропускали через колонку с Al_2O_3 , эфиры (LXIa,б) элюировали петролейным эфиром (т.к. $50-70^\circ$), а нитрил (LXIп) - бензолом. Растворитель отгоняли, остатки веществ (LXIб) и (LXIп) кристаллизовали из этилового, а вещество (LXIa) из метилового спирта. ИК-спектр эфира (LXIa) снят в растворе хлороформа

на спектрофотометре UR-10, спектры соединений (LXIб) и (LXII) сняты в их спиртовых растворах. Выходы, аналитические и спектроскопические данные полученных соединений приведены в таблице 6 (стр. III).

Омыление эфиров (LXIa,б)

Растворяли 0.5 г эфира при нагревании в 10 мл спирта, добавляли несколько капель концентрированного раствора NaOH и кипятили в течение 10 минут. Затем смесь разбавляли двойным объемом воды, спирт отгоняли, раствор профильтровали и фильтрат подкисляли соляной кислотой. При этом выпадал красный осадок β -ферроценилакриловой кислоты, которую очищали путем растворения ее в щелочи и переосаждением соляной кислотой или же перекристаллизацией из бензола. Кислота плавится с разложением при 183–184°, причем температура плавления сильно зависит от скорости нагревания (очевидно, этим объясняются расхождения в литературных данных по температуре плавления этой кислоты: 177–179° /160/, 186–187° /176/.

Найдено % Fe 21.52, 21.58. $C_{13}H_{12}FeO_2$. Вычислено % Fe 21.81.

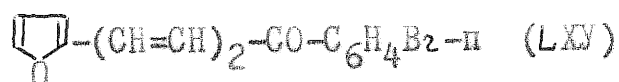
I-(2-Фурил)-3-арил-пропен-I-оны



Кипятили в течение 40 часов 5 ммолей п-бром- и п-хлорбензоилметилентрифенилфосфорана с 7 ммольями свежеперегнанного фурфурола в 35 мл безводного бензола. После охлаждения до комнатной

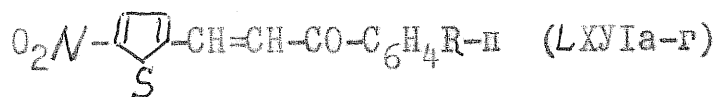
температуры раствор профильтровали, бензол упарили. Из остатка экстрагировали продукты реакции петролейным эфиром. Растворитель отгоняли, остатки кристаллизовали из спирта. Выходы и аналитические данные приведены в таблице 7 (стр. II5). При хранении на воздухе вещества (LXIII) и (LXIV) постепенно темнеют и разлагаются.

I-(2-Фурил)-5-(п-бромфенил)-пентадиен-1,3-он



получали аналогично соединениям (LXIII, LXIV) из п-бромбензоил-метилентрифенилфосфорана и β -фурилакролеина. Реакция происходит с осмолением, выход продукта (LXV) с т.пл. 138-139° (из спирта) составляет 15 %. При хранении на воздухе вещество постепенно разлагается. УФ-спектр снят в спиртовом растворе на спектрофотометре СФ-4 (см. таблицу 7 на стр. II5).

I-(5-нитротиаенил-2)-арил-3-пропен-1-оны



Растворяли отдельно эквимолекулярные количества фосфорана и 5-нитротиафенового альдегида в минимальных количествах бензола и растворы смешивали. При этом раствор сразу же окрашивался в желтый цвет и через 1-2 минуты начинали появляться кристаллы халконов (LXVIa-g) интенсивно желтого цвета (иногда для этого требовалось встряхнуть смесь, так как образуются пересыщенные

растворы). Через 1.5-2 часа осадки отфильтровывали. Дополнительные количества халконов получали после отгонки бензола и обработки остатка спиртом. При этом окись трифенилфосфина переходит в раствор, халконы же (LXVIa-г) в спирте не растворяются.

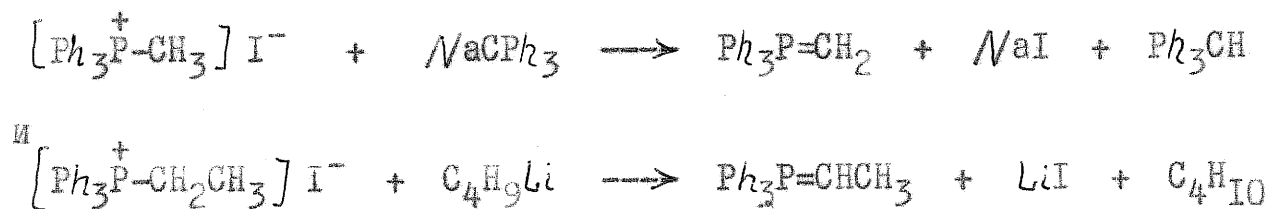
ИК-спектры сняты в таблетках с KBr на спектрофотометре UR-10, УФ-спектры соединений (LXVIб,в) сняты в диоксане, а вещества (LXVIг) - в спирте. Выходы, аналитические и спектроскопические данные соединений (LXVIa-г) приведены в таблице 7 (стр. II5).

Образующуюся в реакции окись трифенилфосфина осаждали из спиртового раствора водой и кристаллизовали из лигроина. Выходы около 80%, температура плавления и проба смешения с заведомым образцом окиси трифенилфосфина 155-155.5°.

Г л а в а ч е т в е р т а я

Р Е А К Ц И Я Ф О С Ф О Н И Е В Ы Х С О Л Е Й И Ф О С Ф О Р А Н О В С М Е Т А Л Л О Р Г А Н И Ч Е С К И М И С О Е Д И Н Е Н И Я М И

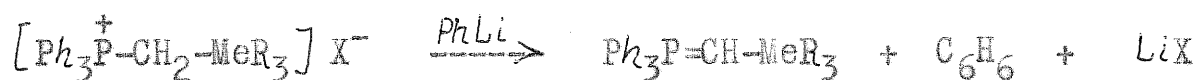
Известно, что реакционноспособные илиды фосфора чаще всего получают действием некоторых металлорганических соединений на соответствующие фосфониевые соли. Кофман и Марвел /177/ впервые описали некоторые примеры этой реакции:



Благодаря работам Виттига с сотр. /121, 178/ реакция эта вошла в препаративную органическую химию и широко используется в настоящее время. Из металлорганических соединений при этом чаще всего применяются фенил- и бутиллитий.

Что касается алкилиденфосфоранов, то они, как видно, не реагируют с чистыми металлорганическими соединениями. Но, как показано рядом авторов /179, 180/, галогенметаллорганические соединения, в частности, производные германия, олова (а также кремния) вступают в реакцию с алкилиденфосфоранами, присоединяясь к ним по илидной связи с образованием металлзамещенных фосфониевых солей. Последние при действии фениллития отщепляют молекулу галогеноводорода с образованием металлзамещенных фосфоранов.





Me = Sn, Ge, Si; R = CH₃, Ph; X = Cl, Br

Показано, что эта реакция происходит с переиридированием и приводит к металлзамещенным фосфоранам /181/:



Такой результат реакции возможен, поскольку образующиеся металлзамещенные фосфораны более стабильны, чем исходные.

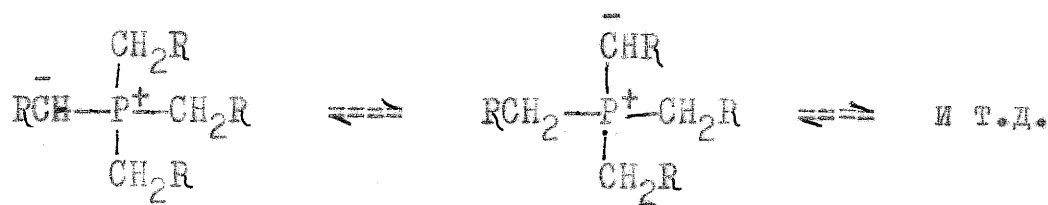
Примеры взаимодействия галогенметаллорганических соединений со стабильными фосфоранами в литературе, по-видимому, отсутствуют.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО ВОДОРОДА В НЕКОТОРЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЯХ И ФОСФОРАНАХ ПРИ ПОМОЩИ МЕТИЛМАГНИЙИОДИДА

Как видно из приведенных в начале этой главы реакций, одним из продуктов взаимодействия фосфониевых солей с металлорганическими соединениями является углеводород: бензол (при использовании фениллития), бутан (из бутиллития). Этот факт наталкивает на мысль, нельзя ли при помощи подходящего реагента использовать эту реакцию для определения активных атомов водорода в фосфониевых солях? Ведь подвижность α-водородных атомов в этих соединениях доказывается не только фактом отщепления молекулы галогеноводорода при действии оснований на фосфонийгалогениды, но и другими данными. В частности, кислотность фосфониевых солей определялась потенциометрическим титрованием /13, 30, 31,

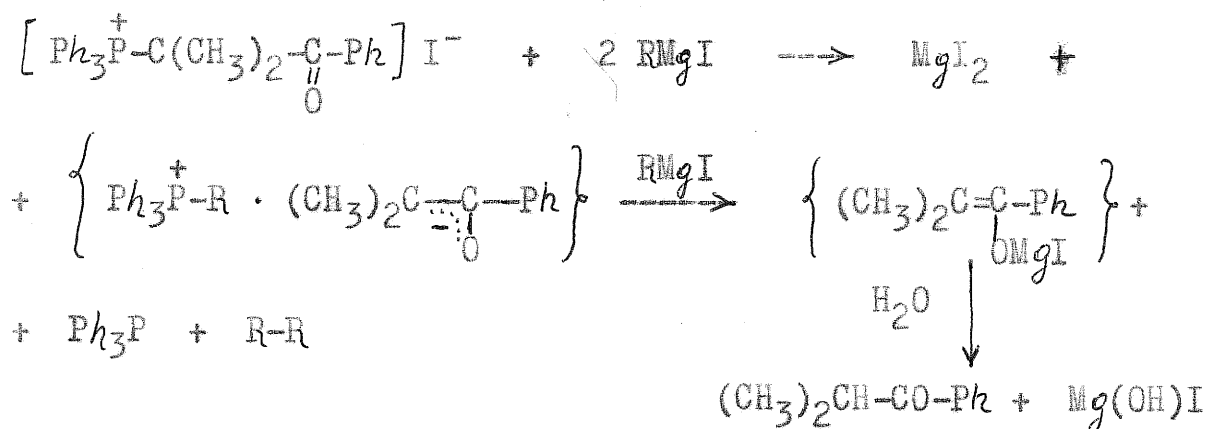
33/; о подвижности α -H-атомов свидетельствует наличие водородных связей (что доказано методом ИК-спектроскопии) /34, 182/, а также способность их к замещению на дейтерий при действии D_2O /34/.

Активирующее влияние положительно заряженного атома фосфора на связанные с α -углеродом водородные атомы подтверждается результатами изучения спектров ЯМР алкилидентриалкилфосфоранов /183/. Данные спектроскопических исследований свидетельствуют об обмене α -водородных атомов:



При $R = H$ процесс происходит при повышенной температуре, при $R = CH_3$ - под воздействием протонного катализа. β -H-атомы этильных групп в процессе не участвуют (не являются подвижными).

Реагентом для определения активного водорода по методу Чугаева-Церевитинова, модифицированному А.П.Терентьевым /184/, служит метилмагниййодид. О взаимодействии этого реагента с фосфониевыми солями и фосфоранами в литературе данных не было. Только в последнее время, уже после опубликования нашего исследования по этому вопросу /185/, появилась работа японских исследователей /186/ в которой описано действие метилмагниййодида на α, α -дизамещенные фосфониевые соли, содержащие карбонильную группу. В результате этой реакции (после обработки реакционной смеси разбавленной соляной кислотой) получают кетоны и выделяется трифенилфосфин и диарил (диалкил), например:



Реакция предложена в качестве нового метода синтеза кетонов /186/.

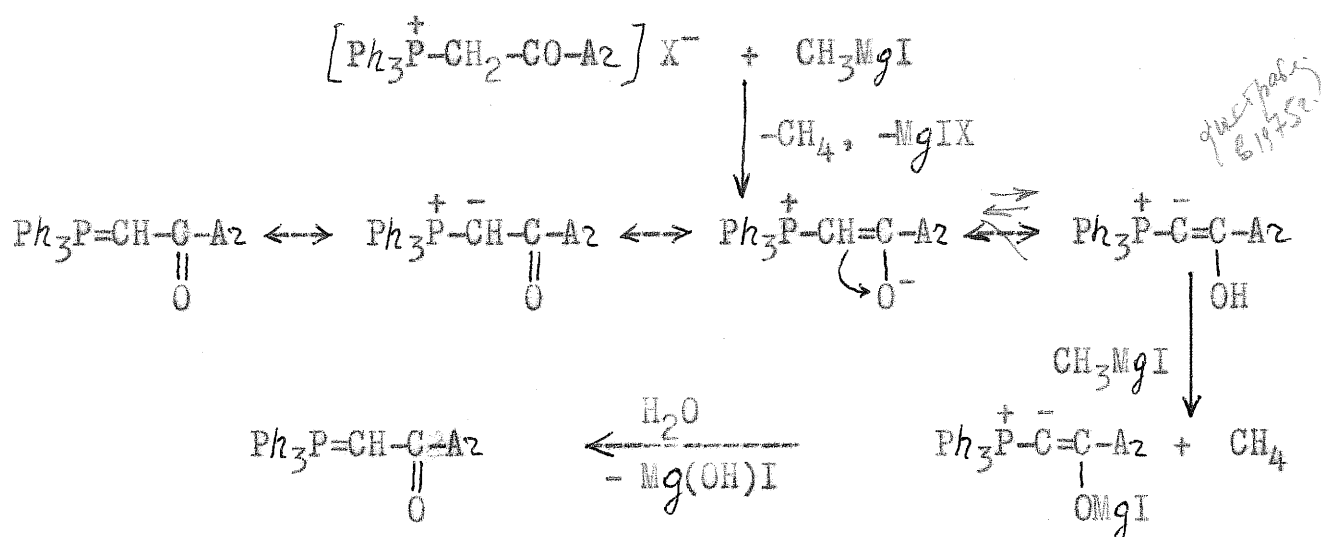
В нашем исследовании, результаты которого изложены в работе /185/, мы испытали действие метилмагнийиодида на различные фосфониевые соли и фосфораны.

Оказалось, что фосфонийгалогениды, содержащие водородные атомы при α -углероде, энергично взаимодействуют с CH_3MgI , выделяя метан. Учитывая известный факт, что при действии оснований на фосфониевые соли происходит отщепление молекулы HX с образованием фосфоранов, следовало ожидать, что в изучаемой нами реакции выделится один эквивалент метана согласно уравнению:



Однако опыты показали, что только те соли типа $\left[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{R} \right] \text{X}^-$ дают около одного эквивалента метана, у которых R - алкильные или арильные радикалы (соединения УП, УШ, см. таблицу 8). Фосфонийгалогениды, содержащие карбонильную ($\text{R} = \text{COAr}$, I-IV) или карбоксильную ($\text{R} = \text{COOAik}$, V, VI) группу, при взаимодействии с избытком метилмагнийиодида выделяют не один, а два эквивалента метана. Очевидно, один эквивалент метана также образуется вслед-

ствие отщепления молекулы HX от фосфониевой соли. Образующийся при этом фосфоран, благодаря наличию карбонильного кислорода со смещенным на него отрицательным зарядом с илльного углерода, может переходить в енольную форму, в которой и реагирует далее с метилмагниййодидом, выделяя второй эквивалент метана. Этот процесс можно изобразить следующей схемой:



Согласно этой схеме ацилфосфораны должны реагировать с метилмагниййодидом с выделением метана. Действительно, опыты показали, что фосфораны (XIV–XX, таблица 8), хотя и несколько с трудом, но все же взаимодействуют с этим реагентом, выделяя при этом один эквивалент метана. Непосредственных продуктов взаимодействия фосфоранов с CH_3MgI мы не выделили, но после разрушения продуктов реакции водой и соответствующей обработки получают исходные фосфораны.

Фосфониевые соли (IX–XI), содержащие при α -углероде только один H-атом, дают соответственно один эквивалент метана. При действии магниййодметила на α -замещенные фосфораны (XII, XIII), как и следовало ожидать, выделения метана не наблюдалось.

Таблица 8

Определение активного водорода в фосфониевых солях и фосфоранах

№ соединения	Ф о р м у л а	Навеска вещества (в мг)	Объем C_2H_4 при норм. условиях (в мл)	Число активных Н-атомов
I	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5] \text{Br}^-$	66.4, 62.8	6.24, 5.61	1.94, 1.84
II	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5] \text{I}^-$	52.6, 30.8	4.54, 2.71	1.96, 2.00
III	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl-п}] \text{I}^-$	91.4, 82.8	8.21, 6.46	2.18, 1.79
IV	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{S}] \text{Cl}^-$	66.2, 69.6	6.65, 7.17	1.90, 1.85
V	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COOCH}_3] \text{Br}^-$	82.7, 76.3	8.56, 8.19	1.92, 1.99
VI	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5] \text{Br}^-$	71.9, 81.2	7.17, 7.36	1.91, 1.74
VII	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5] \text{Cl}^-$	71.7, 83.0	3.42, 4.12	0.83, 0.86
VIII	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_3] \text{I}^-$	81.8, 63.0	4.92, 3.04	1.12, 0.91
IX	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5] \text{Br}^-$	77.2, 85.6	3.85, 4.55	1.06, 1.13
X	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{C}(\text{OCOPh})\text{C}_6\text{H}_5] \text{Cl}^-$	96.8, 93.8	3.78, 3.48	0.91, 0.86
XI	$[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{C}(\text{OCOPh})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3] \text{Cl}^-$	83.2, 71.6	4.04, 3.18	1.16, 1.09
XII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$	68.8, 56.2	-	-
XIII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	72.3, 67.8	-	-
XIV	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$	92.6, 98.8	5.27, 5.05	0.97, 0.89
XV	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-п}$	73.6, 60.4	4.76, 3.23	1.14, 0.94
XVI	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{Cl-п}$	52.6, 70.8	2.85, 4.15	1.00, 1.09
XVII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{S}$	92.3, 96.4	4.18, 5.17	0.78, 0.93
XVIII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOC}_{10}\text{H}_7-\beta$	71.3, 85.5	4.02, 4.28	1.06, 0.96
XIX	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOOCH}_3$	96.4, 80.2	7.23, 6.17	1.12, 1.15
XX	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	85.3, 86.2	5.08, 4.99	0.93, 0.90

Следует отметить, что наиболее легко реагируют с CH_3MgI соли (I-VI), содержащие карбонильные и карбоксильные группы. В этих случаях реакция заканчивается в течение 20-25 минут, результаты получаются весьма точные (2 ± 0.1 эквивалента метана). Фосфораны же, впрочем, как и соли (VII, VIII, X и XI) взаимодействуют с магнийиодидометилем значительно труднее и требуют более продолжительного нагревания (40-50 минут). Особенно длительное нагревание (до 70 минут) необходимо в случае карбаалкоксифосфоранов (XIX, XX), реагирующих наиболее медленно.

Таким образом, проведенные исследования дают возможность сделать вывод о применимости магнийорганического метода определения активного водорода к фосфониевым солям и фосфоранам, причем особенно хорошие результаты получаются в случае солей типа $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{COR}]\text{X}^-$ (реакция идет легко и получается 2 эквивалента метана).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение активного водорода в фосфониевых солях и фосфоранах

Определение проводили в приборе, описанном в работе /184/. В боковой отросток реакционного сосуда вносили точную навеску вещества (50-80 мг), а в колбочку - 20-25 мл заранее приготовленного и сохраняющегося в запаянных ампулках эфирного раствора метилмагнийиодида, взятого в 4-5-кратном избытке. После удаления из колбочки воздуха парами эфира и смешения реагентов реакционный сосуд осторожно нагревали в стакане с теплой водой до легкого

кипения эфира. Время реакции зависит от природы вещества. С фосфониевыми солями (I-VI) и (IX) (см. таблицу 3, стр. 128) реакция заканчивается в течение 20-25 минут, а с веществами (VII, VIII, X, XI, XII-XIII) за 40-50 минут. Для окончания реакции с фосфоранами (XIV, XV) требовалось нагревание в течение 70-75 минут. Выделяющийся метан улавливали в мерную трубку, заполненную водно-спиртовой смесью (1:1), а затем переводили в эвдиометр, заполненный водой, и измеряли объем, как это описано в /184/. Количество активных H-атомов вычисляли по формуле:

$$\text{число H-атомов} = \frac{M V_0}{22.365 \text{ а}} ; \quad V_0 = \frac{273 (P - w) V}{760 (273 + t)}$$

где

M - молекулярный вес вещества,

V_0 - объем выделившегося метана, приведенный к нормальным условиям,

a - навеска вещества в мг,

V - измеренный объем метана при давлении P и температуре t° ,

w - упругость водяного пара при t° .

Навески веществ, объем метана (приведенный к нормальным условиям) и полученное число активных H-атомов приведены в таблице 3 (стр. 128).

Продукты реакции фосфоранов (XIV, XV) с CH_3MgI обрабатывали водой, экстрагировали бензолом, бензол отгоняли. Остатки кристаллизировали из спирта и идентифицировали как исходные ароилметилентрифенилфосфораны /41/.

В Ы В О Д Ы

I. Изучена реакция хлорангидридов моно- и трихлоруксусной кислоты и бромангидрида монобромуксусной кислоты с карбалкоксии- и цианметилентрифенилфосфоранами. Установлено, что:

- а) галогенангидриды галогенуксусных кислот реагируют с названными фосфорами только галогенангидридной группой, ацилируя фосфораны по илльному углероду. Галогены алкильных групп в описанных условиях практически не вступают в реакцию;
- б) происходит реакция переилидирования, в результате которой образуются фосфораны, содержащие галогенацетильные группы, и фосфониевые соли исходных фосфоранов;
- в) в полученных фосфорах общей формулы $Ph_3P=C(R)COCH_2X$ ($X = Cl, Br$) атомы хлора и брома менее активны, чем в обычных α -галогенкарбонильных соединениях, однако сохраняют способность вступать в реакции нуклеофильного замещения. При действии вторичных аминов они замещаются на аминогруппы, с третичными аминами образуют фосфоран-аммониевые соли типа $Ph_3P=C(R)COCH_2\overset{+}{N}R_3] X^-$;
- г) с трифенилфосфином полученные галогенацилфосфораны реагируют, давая смешанные фосфоран-фосфониевые соли $Ph_3P=C(R)COCH_2\overset{+}{P}Ph_3] X^-$, которые при действии оснований отщепляют молекулу галогеноводорода, превращаясь в бис-фосфораны $Ph_3P=C(R)COCH=PPh_3$.

II. Реакция ацилфосфоранов типа $Ph_3P=CH-COR$ с хлорангидридами карбоновых кислот происходит в различных направлениях в зависимости от условий проведения и природы хлорангидрида, а именно:

- а) при температуре 20° и более низкой ацилфосфораны взаимодействуют с хлорангидридами кислот с переносом реакционного центра в молекуле фосфорана на кислородный атом. В результате получают О-ацилированные фосфониевые соли $Ph_3P^+-CH=C(OCOR')R] X^-$. Менее активный бензоилхлорид не реагирует при комнатной температуре с ароилметилентрифенилфосфоранами, но образует О-бензоилированные соли при 80° ;
- б) при температуре $60-80^{\circ}$ и соотношении реагентов фосфоран:хлорангидрид = 2:1 продуктами реакции являются С-ацилированные фосфораны $Ph_3P=C(COR')COR$ и фосфониевые соли исходных фосфоранов;
- в) допускается, что и при повышенной температуре первоначально образуются О-ацилированные фосфониевые соли, которые в этих условиях далее реагируют с избытком фосфорана, являясь ацилирующими средствами типа сложных эфиров.

III. На основе ферроценилальдегида и фосфоранов синтезирован ряд производных β -ферроценилакриловой кислоты и аналогов халкона, содержащих в молекуле ферроценильный остаток. Аналогичным образом получены халконы с фурановыми и тиафеновыми циклами.

IV. Установлено, что фосфониевые соли, содержащие α -водородные атомы, реагируют с метилмагниийодидом, выделяя один или два (в зависимости от строения соли) эквивалента метана.

Фосфораны, содержащие α -водородные атомы и карбонильную группу при илидном углероде, также реагируют с CH_3MgI и выделяют один эквивалент метана.

Реакция может быть использована для количественного определения фосфонийгидогенидов и ацилфосфоранов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Michaelis, E. Köhler, Ber., 32, 1566 (1899).
2. H. Staudinger, J. Meuer, Helv. chim. akta, 2, 635 (1919); Zbl., 1920, I, 624.
3. Ван Везер, Фосфор и его соединения, Издательский центр, М. 1962, стр. 32.
4. G. Märkl, Ang. Chem., 75, 168, 669 (1963); Z. Naturforsch., 18b, 1336 (1963).
5. Н.А. Несмеянов, ЖВХО им. Менделеева, 12, 42 (1967).
6. Л.А. Яновская, Усп. хим., 30, 813 (1961). *№ 7, с. 813-845.*
7. F. Ramirez, S. Levy, J. Am. Chem. Soc., 79, 6167 (1957).
8. P. C. Crofts, M. P. Williamson, J. Am. Chem. Soc., (C) 1967, 1093.
9. A. W. Johnson, J. Org. Chem., 24, 282 (1959); J. Am. Chem. Soc., 88, 1953 (1966).
10. Л.Б. Сенявина, Э.В. Дятловицкая, Ю.Н. Шейнкер, Л.Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1979. Л.Б. Сенявина, Ю.Н. Шейнкер, В.Н. Желтова, А.В. Домбровский, М.И. Шевчук, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 895.
11. Ник.А. Несмеянов, С.Т. Берман, Л.Д. Ашкинадзе, А.И. Казицына, О.А. Реутов, ЖОрХ, 2, 941 (1966).
12. G. Aksnes, Akta chem. Scand., 15, 692 (1961).
13. A. J. Speziale, K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc., 85, 2790 (1963).
14. H. J. Bestmann, B. Arnason, Chem. Ber., 95, 1513 (1962).
15. P. A. Chopard, G. Salvadori, Gazz. chim. ital., 93, 668 (1963).
16. H. J. Bestmann, Tetrahedron L., 1966, 3355.
17. F. J. Randall, A. W. Johnson, Tetrahedron L., 1968, 2841.
18. J. A. Ford, C. V. Wilson, J. Org. Chem., 26, 1433 (1961).
19. D. B. Denney, J. Song, J. Org. Chem., 29, 495 (1964).
20. G. Aksnes, Akta Chem. Scand., 15, 438 (1961).
21. E. Buchta, F. Andree, Chem. Ber., 92, 3111 (1959); 93, 1349 (1960).
22. H. Fischer, H. Fischer, Chem. Ber., 99, 658 (1966).
23. K. Issleib, R. Lindner, Ann., 699, 40 (1966).
24. J. Gasselck, H. Schenk, H. Ahlbrecht, Ang. Chem., 79, 242 (1967).
25. J. S. Drickoll, J. Org. Chem., 29, 2427 (1964).
26. Н.А. Несмеянов, О.А. Реутов, ДАН СССР, 171, III (1966).
27. K. Issleib, R. Lindner, Ann., 713, 12 (1968).
28. S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc., 1959, 3874.

29. M.Schlosser, K.F.Christmann, ^{Ann.} 708, 1 (1967).
30. М.И.Кабачник, Т.А.Мастрюкова, Т.А.Мелентьева, А.В.Домбровский, М.И.Шевчук, ТЭХ, I, 265 (1965).
31. Т.А.Мастрюкова, Т.А.Мелентьева, Э.П.Лурье, М.И.Кабачник, ДАН СССР, 172, 611 (1967).
32. K.Issleib, R.Lindner, Ann., 707, 112 (1967).
33. K.Issleib, R.Lindner, Ann., 707, 120 (1967).
34. Л.Б.Сенявина, В.И.Шейченко, Ю.Н.Шейнкер, А.В.Домбровский, М.И.Шевчук, Л.И.Барсуков, Л.Д.Бергельсон, ЖОрХ, 3, 499 (1967).
35. G.Wittig, H.D.Weigmann, M.Schlosser, Chem.Ber., 94, 676 (1966).
36. S.Trippett, D.M.Walker, J.Chem.Soc., 1961, 2130.
37. H.J.Bestmann, O.Kratzer, Chem.Ber., 95, 1894 (1962).
38. Ch.Rüchard, P.Panse, S.Eichler, Chem.Ber., 100, 1144 (1967).
39. H.J.Bestmann, Chem.Ber., 95, 58 (1962).
40. H.Hoffmann, H.J.Diehr., Ang.Chem., 76, 944 (1964).
41. А.В.Домбровский, М.И.Шевчук, ЖОХ, 33, 1263 (1963).
42. F.Ramirez, S.Dershowitz, J.Org.Chem., 22, 41 (1957).
43. O.Isler, H.Guttmann, M.Montavon, R.Rüegg, R.Ryser, P.Zeller, Helv.chim.acta, 40, 1242 (1957).
44. H.Fürst, G.Wetzke, W.Berger, W.Schubert, J.prakt.Chem., 14/17, 299 (1962).
45. H.Hoffmann, Chem.Ber., 94, 1331 (1961).
46. H.J.Bestmann, Ang.Chem., 77, 609 (1965).
47. H.Hoffmann, H.J.Diehr, Chem.Ber., 98, 363 (1965).
48. H.Hoffmann, Ang.Chem., 72, 77 (1960).
49. D.Klamann, P.Weyerstahl, Chem.Ber., 97, 2534 (1964).
50. H.Hellmann, O.Schumacher, Ann., 640, 79 (1961).
51. K.Schlögl, H.Egger, Ann., 676, 76 (1964).
52. J.Buddrus, Ang.Chem., 80, 535 (1968).
53. H.Strzelecka, M.Simalty-Siemiatycki, Ch.Prevost, Compt. rend., 254, 696 (1962).
54. E.Zbiral, L.Fenz, Monatsh.Chem., 96, 1983 (1965).
55. S.T.D.Gough, S.Trippett, J.Chem.Soc., 1962, 2333.
56. С.С.Новиков, Г.А.Швехтеймер, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 2061.
57. M.Simalty-Siemiatycki et al., Bull.soc.chim.Franse, 1962, 125.
58. Ю.А.Жданов, Л.А.Узлова, ЖОХ, 36, 1211 (1966).
59. L.Hornar, H.Oediger, Chem.Ber., 91, 437 (1958).

60. S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc., 1961, 1266.
61. Л. Д. Бергельсон, В. А. Вавер, Л. И. Барсуков, М. М. Шемякин,
Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1134.
- 61a. T. Shono, M. Mitai, J. Am. Chem. Soc., 90, 2728 (1968).
62. P. A. Chopard, Colloq. nat. Centre nat. rech. scient., 1966, 167.
63. H. J. Bestmann, H. Schulz, Ann., 674, 11 (1964).
64. H. J. Bestmann, H. Schulz, Chem. Ber., 95, 2921 (1962).
65. H. J. Bestmann, G. Graf, H. Hartung, Ann., 706, 68 (1967).
66. H. J. Bestmann, Ang. Chem., 77, 651 (1965).
67. A. Maerker, Ang. Chem., 79, 576 (1967).
68. P. A. Chopard, R. J. Searle, F. H. Devitt, J. Org. Chem., 30, 1015 (1965).
69. M. Saunders, G. Burchmann, Tetrahedron L., 1959, 8.
70. H. J. Bestmann, Pure and Appl. Chem., 9, 285 (1964); Ang. Chem.,
77, 850 (1965).
71. D. B. Denney, J. Org. Chem., 28, 778 (1963).
72. F. Ramirez, R. B. Mitra, N. B. Desai, J. Am. Chem. Soc., 82, 5763 (1960).
73. E. Zbiral, M. Rasberger, Tetrahedron, 24, 2419 (1968).
74. E. Zbiral, E. Werner, Monatsh. Chem., 97, 1797 (1966).
75. E. Zbiral, L. Berner-Fenz, Tetrahedron, 24, 1363 (1968).
76. A. Nürrenbach, H. Pommer, Ann., 721, 34 (1969).
77. G. Wittig, M. Rieber, Ann., 562, 117 (1949).
78. A. Mondon, Ann., 603, 115 (1957).
79. H. J. Bestmann, H. Häberlein, W. Eisele, Chem. Ber., 99, 28 (1966);
H. J. Bestmann, Ann., 718, 33 (1968).
80. А. А. Григоренко, М. И. Шевчук, А. В. Домбровский,
ЖОХ, 36, 506 (1966).
81. H. J. Bestmann, H. Schulz, Chem. Ber., 96, 465 (1963).
82. H. J. Bestmann, H. Häberlein, P. Pils, Tetrahedron, 20, 2079 (1964).
83. M. Siemiatycki, H. Strzelecka, Compt. rend., 250, 3489 (1960).
84. H. Staudinger, J. Meyer, Ber., 53, 72 (1920).
85. H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki, Ch. Prevost, Compt. rend.,
258, 6167 (1964).
86. H. Strzelecka, Bull. soc. chim. France, 1964, 8.
87. H. Strzelecka, Compt. rend., 257, 926 (1963).
88. H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki, Compt. rend., 260, 3989
(1965); 266c, 1306 (1968).
89. H. Strzelecka, Ann. chim. (France), /14/, 1, 201 (1966).
90. G. R. Harvey, J. Org. Chem., 31, 1587 (1966).

91. G.L'abbe, H.J.Bestmann, Tetrahedron L., 1969, 63.
92. G.Märkl, Chem.Ber., 94, 2996 (1961).
93. G.Märkl, Chem.Ber., 95, 3003 (1962).
94. D.B.Denney, S.T.Ross, J.Org.Chem., 27, 998 (1962).
95. М.И.Шевчук, А.А.Григоренко, А.В.Домбровский, С.Т.Шпак,
в сб. "Химия орг. соедин. фосфора", Изд. "Наука", Л., 1967.
96. А.А.Григоренко, М.И.Шевчук, А.В.Домбровский,
ЖОХ, 36, 1121 (1966).
97. A.J.Speziale, K.W.Ratts, J.Org.Chem., 28, 465 (1963).
98. М.И.Шевчук, А.А.Григоренко, А.В.Домбровский,
ЖОХ, 35, 2216 (1965).
99. D.Martin, H.J.Niklas, Chem.Ber., 100, 187 (1967).
100. Ник.А.Несмеянов, С.Т.Жужликова, О.А.Реутов,
ДАН СССР, 151, 856 (1963).
101. N.Petragnani, Campos de Moura, Chem.and Ind., 1964, 1461.
102. Ник.А.Несмеянов, В.М.Новиков, О.А.Реутов, Изв. АН СССР,
сер.хим., 1964, 772; ЖОрХ, 2, 941 (1966).
103. Nic.A.Nesmeyanov, V.M.Novikov, O.A.Reutov, J.Organometal-
lic.Chem., 4, 202 (1965).
104. K.Issleib, R.Lindner, Z.Chem., 6, 392 (1966).
105. G.Märkl, Tetrahedron L., 1961, 807.
106. О.Нейланд, Г.Ванаг, ДАН СССР, 159, 373 (1964).
107. Ник.А.Несмеянов, С.Т.Жужликова, О.А.Реутов, Изв. АН СССР,
сер.хим., 1965, 194.
108. H.J.Bestmann, F.Seng, Ang.Chem., 74, 154 (1962).
109. J.Asunskis, H.Shechter, J.Org.Chem., 33, 1164 (1968).
110. S.Trippett, J.Chem.Soc., 1962, 2407.
111. J.D.McClure, Tetrahedron L., 1967, 2407.
112. J.B.Hendrickson, C.Hall, R.Ress, J.F.Templeton, J.Org.Chem.,
30, 3312 (1965). H.J.Bestmann, O.Rothe, Ang.Chem., 76, 569
(1964). J.W.Brown, J.Chem.Soc., (C) 1967, 2018.
113. H.J.Bestmann u.a., Ang.Chem., 72, 572 (1960); 77, 620 (1965).
114. P.L.Pauson, W.E.Watts, J.Chem.Soc., 1963, 2990.
115. S.T.D.Gough, S.Trippett, J.Chem.Soc., 1964, 543.
116. H.J.Bestmann, H.Hartung, Chem.Ber., 99, 1198 (1966). J.Tömö-
skösi, H.J.Bestmann, Tetrahedron L., 1964, 1293.
117. В.Н.Листван, А.В.Домбровский, ЖОХ, 38, 601 (1968).
118. P.A.Chopard, J.Org.Chem., 31, 107 (1966).

119. К.Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Изд. "Мир", М., 1965.
120. А.В.Домбровский, В.Н.Листван, А.А.Григоренко, М.И.Шевчук, ЖОХ, 36, 1421 (1966).
121. G.Wittig, U.Schlosser, Chem.Ber., 87, 1318 (1954).
122. Ник.А.Несмеянов, В.М.Новиков, ДАН СССР, 162, 350 (1965).
123. Р.Хадсон, Структура и механизмы реакций фосфорорганических соединений, изд. "Мир", М., 1967, стр. 281.
124. G.Lüscher, Dissertation, ETH Zürich, 1922; G.Wittig, Pure and Appl.Chem., 9, 245 (1964).
125. G.Wittig, A.Haag, Chem.Ber., 96, 1535 (1963).
126. G.H.Birum, C.Matthews, Chem.Eng.News, 45, № 17, 47 (1967).
127. A.W.Johnson, K.B. LaCount, Tetrahedron, 9, 130 (1960).
128. A.J.Speziale, D.E.Bissing, J.Am.Chem.Soc., 85, 3878 (1963).
129. S.Flischar, R.F.Hudson, G.Salvadori, Helv.chim.acta, 46, 1580 (1963).
130. H.O.House, G.H.Kasmusson, J.Org.Chem., 26, 4278 (1961).
131. Л.А.Яновская, Автореферат дисс., М., 1965.
132. Н.Н.Суворов, И.А.Орлова, К.Ф.Турчин, ХИС, 1969, 250.
133. M.B.Hoecking, Canad.J.Chem., 44, 1581 (1966).
134. D.B.Denney, F.J.Cross, J.Org.Chem., 32, 2445 (1967).
135. D.E.Bissing, J.Org.Chem., 30, 1296 (1965).
136. А.Маеркер, Органические реакции, 14, 287 (1967). (287-532)
137. G.P.Schiemenz, J.Thobe, Chem.Ber., 99, 2663 (1966).
138. Ch.Rüchard, S.Eichler, P.Panse, Ang.Chem., 75, 858 (1963).
139. S.Flishar, R.F.Hudson, G.Salvadori, Helv.chim.acta, 47, 159 (1964).
140. H.O.House, V.K.Jones, G.A.Frank, J.Org.Chem., 29, 3327 (1964).
141. M.E.Jones, S.Trippett, J.Chem.Soc., (C) 1966, 1090.
142. Л.А.Яновская, Р.Н.Степанова, В.Ф.Кучеров, Изв. АН СССР, сер.хим., 1967, 1334.
143. R.Ketcham, D.Jambotkar, L.Martinelli, J.Org.Chem., 27, 4666 (1962).
144. L.D.Bergelson, M.M.Shemyakin, Ang.Chem., 76, 113 (1964); Pure and Appl.Chem., 9, 271 (1964).
145. L.D.Bergelson, L.I.Barsukov, M.M.Shemyakin, Tetrahedron, 23, 2709 (1967).

146. Л.Д.Бергельсон, Л.И.Барсуков, М.М.Шемякин, ЖОХ, 38, 846 (1968).
Л.Д.Бергельсон, А.А.Беззубов, В.А.Вавер, М.М.Шемякин,
Изв. АН СССР, сер.хим., 1968, 2558.
147. G.Drefahl, D.Lorenz, G.Schnitt, J.prakt.Chem., /4/, 23,
143 (1964).
148. Л.В.Шубина, Л.Я.Малкес, В.Н.Дмитриева, В.Д.Безуглый,
ЖОХ, 37, 437 (1967).
149. G.Fodor, J.Tömskösi, Tetrahedron L., 1961, 579.
150. В.Ф.Плахова, Н.П.Гамбарян, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 681.
151. H.Machleidt, V.Hartmann, H.Bürger, Ann., 667, 35 (1963).
152. D.L.Dull, J.Baxter, H.S.Mosher, J.Org.Chem., 32, 1622 (1967).
153. D.B.Denney, J.J.Vill, M.J.Boskin, J.Am.Chem.Soc., 84, 3944
(1962). R.M.Gerkin, B.Rickborn, J.Am.Chem.Soc., 89, 5850 (1967).
154. Б.И.Козыркин, Л.А.Яновская, В.Ф.Кучеров, Изв. АН СССР,
сер.хим., 1966, 683.
155. P.A.Chopard, R.F.Hudson, R.J.Searle, Tetrahedron L., 1965, 2357.
156. P.A.Chopard, Helv.chim.acta, 50, 1016 (1967).
157. W.Grell, H.Machleidt, Ann., 693, 134 (1966).
158. G.Drefahl, G.Plötner, J.Winnefeld, Chem.Ber., 95, 2788 (1962).
159. M.Osgerby, P.L.Pauson, J.Chem.Soc., 1961, 4604.
160. C.R.Nause, J.K.Lindsay, J.Org.Chem., 22, 906 (1957).
161. А.Н.Несмеянов, М.И.Рыбинская, Л.М.Корнева, М.П.Кумполова,
Изв. АН СССР, сер.хим., 1967, 2642.
162. М.И.Рыбинская, А.Н.Несмеянов, Н.К.Кочетков,
Усп.хим., 38, 961 (1969).
163. А.В.Домбровский, М.И.Шевчук, ЖОХ, 34, 192 (1964). М.И.Шев-
чук, А.В.Домбровский, ЖОХ, 34, 916, 1473 (1964).
164. М.И.Шевчук, А.Ф.Толочко, М.С.Вайсберг, А.В.Домбровский,
ЖОрХ, 5, 523 (1969).
165. А.В.Домбровский, Г.В.Гриньов, Е.Е.Витталь, В.А.Домбров-
ский, Доп. АН УРСР, сер. Б, 1969, 19.
166. Фурацилин и опыт его применения, Изд. АН Латв.ССР, Рига, 1953.
167. К.К.Вентер, С.А.Гиллер, В.Ф.Кучеров, В.В.Цируле, А.М.Карк-
лия, ДАН СССР, 140, 1073 (1961).
168. С.В.Цукерман, В.М.Никитченко, В.Ф.Лаврушин, ЖОХ, 32,
2324 (1962).

169. H. P. Buu-Hoi, Bull. soc. chim. France, 1961, 584.
170. Е. Гришкевич-Трохимовский, И. Мацуревич,
ЖРФХО, 44, 574 (1912).
171. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, Укр. хим. ж.,
27, 379 (1961).
172. G. A. Nauson, Bull. soc. chim. belges, 67, 712 (1958).
173. В. Ф. Беляев, ХГС, 1965, 215. В. Ф. Беляев, А. И. Абрамевич, 1967, 452.
174. С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, Ю. С. Розум, В. Ф. Лаврушин,
ХГС, 1967, 452.
175. А. П. Терентьев, Органический анализ, Изд. МГУ, 1966.
176. G. D. Brodehead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, J. Chem. Soc.,
1958, 650.
177. D. D. Coffman, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 51, 3496 (1929).
178. G. Wittig, M. Rieber, Ann., 562, 172 (1947). G. Wittig,
G. Geissler, Ann., 580, 44 (1953).
179. D. Seyferth, S. O. Grim, J. Am. Chem. Soc., 83, 1610 (1961).
D. Seyferth, G. Singh, J. Am. Chem. Soc., 87, 4156 (1965).
180. H. Gilman, R. A. Tomasi, J. Org. Chem., 27, 3647 (1962).
181. H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber., 100, 1032 (1967).
182. G. Aksnes, J. Songstad, Acta chem. scand., 18, 665 (1964).
183. H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber., 101, 604 (1968).
184. А. П. Терентьев, А. И. Киреева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 172.
185. А. В. Домбровский, В. Н. Листван, ЖОХ, 37, 2273 (1967).
186. T. Mukaiyama, R. Yoda, J. Kuwajima, Tetrahedron L., 1969, 23.

Л. Д. Диксон. Алкены и алкины.

Москва: Мир, 1969. (400 с.)